

ZUR THEORIE DER GASATOM
INDUZIERTEN AUGER-PROZESSE AN
METALLOBERFLÄCHEN

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Florian von Trentini
aus München
am 28.06.1984

Berichterstatter: 1. Dr. G. Doyen

2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Oktober 1980 bis Juni 1984 am
physikalisch-chemischen Institut der Ludwig-
-Maximilians-Universität unter Leitung
von Dr. G. Doyen und Prof. Dr. G. Ertl angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die
Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen zu sehr
großem Dank verpflichtet.

Insbepondere möchte ich mich bei meinem

Freund und Lehrer

Dr. Gerold Doyen

für sein immerwährendes Interesse und
für die vielen wertvollen Ratschläge bedanken.

Ihm sei deshalb

diese Arbeit

gewidmet.

Für ihre unermüdliche
Hilfe bei der Anfertigung
der vorliegenden Arbeit
möchte ich mich bei
Frau Dr. M.-C. Tsai
herzlichst bedanken.

Mein Dank gilt ferner allen
Mitarbeitern des physikalisch-
-chemischen Instituts, insbesondere

Frau Dr. D. Drakova

Herrn Dipl.-Phys. R. Hübner

Herrn Dr. L. Sebastian

Herrn Dr. H. Conrad

Herrn Dr. W. Sesselmann und

Herrn Dipl.-Chem. B. Woratschek

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1	Wechselwirkung von Metastabilen und Ionen mit sauberen Metalloberflächen	1
1.1.1	Auger-Abregung (Auger deexcitation, AD) oder Penningionisation	1
1.1.2	Auger-Neutralisation (AN) oder Ionen Neutralisations Spektroskopie	12
1.1.3	Resonanz-Ionisation	15
1.1.4	Resonanz-Neutralisation	18
1.2	Schlußfolgerungen und Aufgabenstellung	20
2.	Das Chemisorptionsmodell	25
2.1.1	Überblick über Kapitel 2	25
2.1.2	Einleitung	26
2.2	Der Hamiltonoperator für den Fall eines Adorbitals	28

2.2.1	Modell der Metalloberfläche	34
2.2.2	Die elektronische Struktur des Adteilchens	50
2.2.3	Die Wechselwirkung des Adteilchens mit der Oberfläche	55
2.2.4	Diskretisierung der Metallzustände und Konstruktion des Oberflächen- moleküls	68
2.3	Die UHF-Lösung des Modelloperators und der effektive, selbstkonsistente Ein- elektronenoperator ESEO	72
2.3.1	Die unrestricted Hartree-Fock- Lösung des Modells mit einem Adorbital	72
2.3.2	Der effektive, selbstkonsistente Ein- elektronenoperator ESEO für den Fall mehrerer Adorbitale	76
2.3.3	Numerischer Vergleich des ESEO mit der UHF-Lösung des Modells	80

2.3.4	Die ESEO Behandlung von Zuständen über Vakuumniveau, Kopplung für Zustände mit positiver Energie (KZPE)	108
2.4	Die Potentialkurven der Modellsysteme Kupfer(110)/Helium und Caesium/Helium	113
2.4.1	Grundzustandshelium	113
2.4.2	Die Potentialkurven der Anfangs- zustände	118
3.	Die Auger-Rate	129
3.1	Berechnung des Matrixelements $\langle F V I \rangle$	129
3.2	Parameterisierung der Auger-Matrixelemente der Basisfunktionen	137
3.3	Die numerische Berechnung der Übergangs- raten (Beschreibung der Struktur der Computerprogramme)	143
3.4	Numerische Ergebnisse zur Auger-Abregung	151

3.4.1	Überblick	151
3.4.2	Die Auger-Abregung im Fall des Zwei- -Niveau-Oberflächenmoleküls	153
3.4.3	Die Auger-Abregung im Oberflächen- molekül mit erweiterter Basis auf dem Adeteilchen	169
3.4.3.1	Orthogonalisierte Wellen- funktionen	177
3.4.3.2	Konstruktion der Vielteilchen- funktionen aus Einelektronen- funktionen des Endzustands, Wolfsberg-Helmholz Kopplung	182
3.4.3.3	Getrennte Berechnung von Anfangs- und Endzustand, Wolfsberg-Helmholz Kopplung	189
3.4.3.4	Konstruktion der Vielteilchen- funktionen aus den Einelektronen- funktionen des Endzustands; Kopplung für Zustände mit positiver Energie	194

3.4.3.5	Gesamte Berechnung von Anfangs- und Endzustand; Kopplung für Zustände mit positiver Energie	199
3.4.4	Die Auger-Abregung von Triplett-Helium an einer Caesium-Oberfläche	207
3.4.4.1	Einleitung	207
3.4.4.2	Die spektrale Verteilung des Übergangsmatrixelements	214
3.4.4.3	Die Abstandsabhängigkeit der Energieverteilung	222
3.4.4.4	Vergleich mit der experimentellen Energieverteilung	227
3.5	Numerische Ergebnisse zur Auger-Neutra- lisation	233
3.5.1	Überblick	233
3.5.2	Die Auger-Neutralisation im Zwei- -Niveau-Oberflächenmolekül	234

3.5.3	Die Auger-Neutralisation von Heliumionen an einer Kupfer-(110)- Oberfläche	239
3.5.4	Faltungs-Näherungen für die Auger- Neutralisationsrate	242
3.5.5	Rechnungen ohne Oberflächenzustand (OFZ)	256
3.5.6	Rechnungen mit Oberflächenzustand	283
4.	Zusammenfassung	296
	Anhang: Literaturübersicht	301
A1	Auger-Prozesse	301
A1.1	Atome	301
A1.2	Moleküle	317
A1.3	Festkörper	324
A1.4	(Auger-) Kreuz-Übergänge	334

A1.5	Ionen-Neutralisations-Spektroskopie (INS)	338
A2	Penning-Prozesse	345
A2.1	Penning-Prozesse in der Gasphase	345
A2.2	Penning-Prozesse an Metalloberflächen	358
	Literaturverzeichnis	363

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

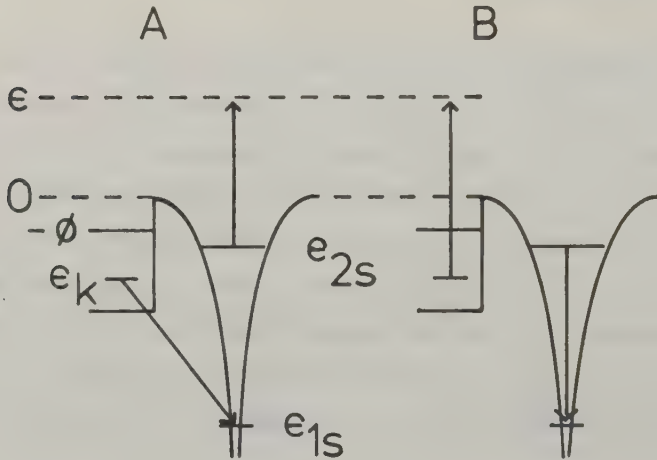
1.1 Wechselwirkung von Metastabilen und Ionen mit sauberen Metalloberflächen

Zur Charakterisierung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen ist man an oberflächenspezifischen (d.h. lediglich die ersten Atomlagen erfassende) Spektroskopien interessiert. Daher werden häufig Methoden eingesetzt, die sich der geringen Eindringtiefe niederenergetischer Ionen (ion neutralisation spectroscopy, INS) oder elektronisch angeregter Teilchen (metastable deexcitation spectroscopy, MDS) bedienen. Die in diesen beiden Spektroskopien auftretenden Prozesse werden im folgenden kurz charakterisiert /1,2/.

1.1.1 Auger-Abregung (Auger deexcitation, AD) oder Penning-Ionisation

Wenn wir beispielsweise metastabile Heliumatome [$^1S_0(1s2s)$ oder $^3S_1(1s2s)$] mit kinetischen Energien von ca. 60 meV auf eine Alkalimetalloberfläche^{*)} auftreffen lassen, wird in einem strahlungslosen Zweielektronenprozess ein Elektron mit der kinetischen Energie ϵ abgegeben. (*: Hierbei handelt es sich z.B. in Referenz 2 um Palladiumoberflächen, die mit Caesium bedampft worden sind.) Dieser Prozess kann prinzi-

piell in zwei Varianten erfolgen, als Austauschübergang oder als direkter Übergang (siehe Abbildung F1.1).



F1.1 Auger-Abregung: A: Austauschübergang; B: direkter Übergang.

Wenn man anstelle der Metalloberfläche Atome und Moleküle verwendet, ist dieser Prozess als "Penningionisation" /3/ bekannt. Für $^3S_1$ He ist nur der Austauschübergang möglich, aber auch für $^1S_0$ He ist experimentell festgestellt worden, daß der Austauschprozess dominiert /4/. Abgesehen von sauberen Alkalimetall-Oberflächen, tritt der AD-Übergang auch bei manchen adsorbatbedeckten Oberflächen /2,5/ und

bei Isolatoren (z.B. Alkalihalogenide /6/) auf.

Eine vollständige quantenmechanische Theorie dieser spektroskopischen Methode muß sowohl die Bewegung der Ionenrümpfe als auch die der Elektronen in Form von Wellenfunktionen beschreiben. Im Rahmen der Streutheorie ist die Gesamt-Wellenfunktion $|C_I K_I \rangle$ für asymptotisch große Abstände des Heliums von der Oberfläche gegeben durch ein einfallendes Helium mit Wellenvektor K_I der Kernbewegung und der elektronischen Konfiguration $1s2s$, sowie dem Metall im Grundzustand (Temperatur = 0 K). Diese gesamte elektronische Konfiguration werde mit C_I charakterisiert. Daneben beinhaltet die Gesamtfunktion jedoch alle Endzustände. Diese bestehen vor allem aus ausfallenden Heliumatomen der Konfiguration $1s2s$ ("elektronisch elastisch") oder der Konfiguration $1s^2$, einem Kontinuum von ein oder mehreren emittierten Augerelektronen und einem ionisierten Metall, wobei weitere Anregungen (Elektron-Loch-Paare, Plasmonen, Phononen etc.) vorliegen können. Die Gesamtfunktion hat damit einen hochkomplizierten Charakter und ist Eigenfunktion des vollständigen Hamiltonoperators H .

Durch den Meßvorgang präparieren wir einen Zustand $|C_F K_F, \epsilon \rangle$, bei dem das spektroskopierte Auger-Elektron die kinetische Energie ϵ besitzt, vom Restsystem entfernt ist und nicht mehr mit diesem in Wechselwirkung treten kann. C_F beschreibt die elektronische Konfiguration des $n-1$ Elek-

tronen enthaltenden Restsystems mit dem Wellenvektor K_F der Relativbewegung zwischen Metall und Heliumatom. Die Funktion $|C_F K_F, \epsilon\rangle$ ist Eigenfunktion eines Hamiltonoperators H_0 , der die Wechselwirkung V des Auger-Elektrons mit dem Restsystem nicht mehr enthält.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang in den Meßzustand erfolgt ist gegeben durch /7/:

$$R_{FI} = d/dt \quad | \langle C_F K_F, \epsilon | C_I K_I + \rangle |^2 \quad \text{-----} (1.1).$$

Unter Verwendung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung läßt sich dieser Ausdruck umformulieren /7/ und man erhält

$$R_{FI} = 2 \pi | \langle C_F K_F, \epsilon | V | C_I K_I + \rangle |^2 \delta[G_I - G_F' - \epsilon] \quad \text{-----} (1.2),$$

wobei atomare Einheiten ($\hbar = m_e = 1$) verwendet wurden. G_I ist hierbei die Gesamtenergie des Anfangszustands. G_F' ist die Gesamtenergie des n-1 Elektronen enthaltenden Restsystems. Die Gesamtenergie G_F des Endzustands ist gegeben durch die Summe von G_F' und der kinetischen Energie ϵ des Auger-Elektrons. Das Übergangsmatrixelement

$$T_{FI} = \langle C_F K_F, \epsilon | V | C_I K_I + \rangle \quad \text{-----} (1.3),$$

wird nun unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung

stark vereinfacht /8/.

In der Born-Oppenheimer-Näherung geht man davon aus, daß sich die n Elektronen (Masse m_e , Ladung e) im Vergleich zu den N Kernen (Masse M_J , Kernladung $Z_J e$) wesentlich schneller bewegen und daher diese zur Lösung des elektronischen Problems als ruhend im Raum angenommen werden können. Die Elektronenkoordinaten $\underline{r}$ bestehen aus einem Satz von n Vektoren $\underline{r}_i$, die der Kerne ($\underline{R}$) aus einem Satz von N Vektoren $\underline{R}_J$. Die Gesamtfunktion des Anfangszustands wird als Produkt formuliert:

$$\psi_I(\underline{r}, \underline{R}) = \chi_I(\underline{R}) \phi_I(\underline{r}, \underline{R}) \quad \text{-----}(1.4).$$

$\phi_I(\underline{r}, \underline{R})$ ist hierbei die parametrisch vom Satz $\underline{R}$ der Kernkoordinaten abhängige elektronische Funktion. Sie ist Eigenfunktion des ebenfalls parametrisch von $\underline{R}$ abhängigen elektronischen Hamiltonoperator H_E .

$$H_E = - \sum_i \nabla_i^2 / 2 + \sum_J Z_J / |\underline{r}_i - \underline{R}_J| + \sum_{i,j} 1 / |\underline{r}_i - \underline{r}_j| \quad \text{-----}(1.5).$$

(Große Indices beziehen sich auf die Kerne, kleine auf die Elektronen.)

$$H_E \phi_I = G_I^E(\underline{R}) \phi_I \quad \text{-----}(1.6).$$

Für jede Kernanordnung $\underline{R}$ existiert damit eine elektronische Energie $G_I^E(\underline{R})$. Die Kerne bewegen sich damit in einem Potential, hervorgerufen durch ihre gegenseitige Coulomb-Abstoßung und der elektronischen Energie $G_I^E(\underline{R})$. Die Funktion $\chi_I(\underline{R})$ der Kerne ist Eigenfunktion des Operators H_K :

$$H_K = - \sum_J \nabla_J^2 / 2M_J + \sum_{J,L} z_J z_L / |\underline{R}_J - \underline{R}_L| + G_I^E(\underline{R})$$

----- (1.7).

Zur Annäherung des Übergangsmatrixelements wird zunächst die Gesamtfunktion nach dem Kontinuum von Born-Oppenheimer-Funktionen $|C_A K_A\rangle$ entwickelt. C_A symbolisiere die elektronische Konfiguration und K_A den Wellenvektor der Relativbewegung.

$$T_{FI} = \sum_{C_A, K_A} \langle C_F K_F, \epsilon | V | C_A K_A \rangle \langle C_A K_A | C_I K_I \rangle$$

----- (1.8).

Wir beschränken uns in der Summation im ersten Schritt der Näherung auf Born-Oppenheimer-Zustände, die energetisch zum Zustand $|C_I K_I\rangle$ entartet sind. Weiterhin schließen wir Zustände $|C_A K_A\rangle$ aus, die asymptotisch eine Relativbewegung (K_A) besitzen, die von der Bewegung des Anfangszustands unterschiedlich ist. Wir schließen damit gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung Vorgänge aus, bei denen die Elek-

tronenbewegung mit der Kernbewegung direkt in Wechselwirkung tritt (sog. nicht-adiabatische Effekte). Die Summation umfasse nur noch Zustände $|C_A K_I\rangle$ mit folgenden elektronischen Konfigurationen C_A :

--1s2s auf dem Helium und ein Metall im Grundzustand;

--1s² auf dem Helium und Anregungen im Metall;

--1s² auf dem Helium, ein Kontinuum von ein oder mehreren Augerelektronen und eventuell zusätzliche Anregungen im ionisierten Metall.

In einer ersten Näherung kann man sich auf den Born-Oppenheimer-Zustand $|C_I K_I\rangle$ beschränken und erhält:

$$T_{FI} = \langle C_F K_F, \epsilon | V | C_I K_I \rangle \langle C_I K_I | C_I K_I + \rangle.$$

Nach Doyen /8/ kann nun der zweite Faktor unter Verwendung der Lippman-Schwinger Gleichung umformuliert werden:

$$\langle C_I K_I | C_I K_I + \rangle = 1/2(1 + \langle C_I K_I - | C_I K_I + \rangle).$$

Die Funktion $|C_I K_I - \rangle$ beschreibt ein von der Oberfläche wegfliegendes Helium mit betragsmäßig unverändertem K-Vektor und einer unveränderten elektronischen Konfiguration. Das Matrixelement auf der rechten Seite gibt somit die Wahr-

scheinlichkeit für die elastische Streuung des angeregten Heliums an. Aus dem Experiment /9/ ist bekannt, daß diese vernachlässigbar klein ist. Wir erhalten abschließend:

$$T_{FI} = 1/2 \langle C_F K_F, \epsilon | V | C_I K_I \rangle$$

$$= 1/2 \int d\underline{R} \chi_F^*(\underline{R}) \chi_I(\underline{R}) T_{FI}'(\underline{R}) \quad \text{-----}(1.9);$$

$$T_{FI}'(\underline{R}) = \int d\underline{r} \phi_F^*(\underline{r}, \underline{R}) V \phi_I(\underline{r}, \underline{R}) \quad \text{-----}(1.10),$$

wobei wir auch den Endzustand $|C_F K_F, \epsilon\rangle$ im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschreiben wollen.

Die Gleichung 1.9 erlaubt nun eine einfache Beschreibung des Abregungsprozesses: Der Übergang erfolgt aus dem Born-Oppenheimer-Anfangszustand, gegeben durch ein metastabiles Helium vor einem Metall im Grundzustand. Durch Lösen des elektronischen Problems (Wechselwirkung des Metastabilen mit der Metalloberfläche) erhalten wir die Potentialkurve $G_I(R)$ des Anfangszustands. Die Kernfunktion $\chi_I(R)$ ist Eigenfunktion dieses Potentials.

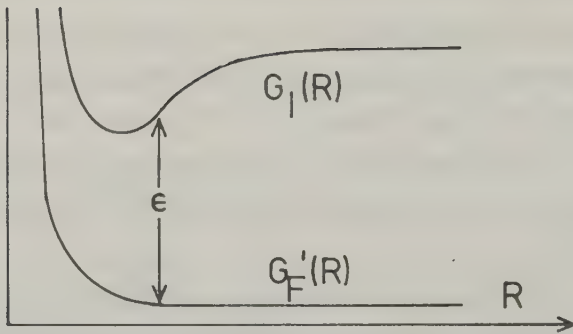
Die möglichen hier betrachteten asymptotischen Endzustände sind zum einen durch ein Restsystem aus Grundzustandshelium und einfach ionisiertem Metall und zum anderen durch ein emittiertes Augerelektron gegeben. Dieses tritt mit dem Restsystem nicht in Wechselwirkung. Durch Lösen

des elektronischen Problems (Wechselwirkung des Grundzustandshelium mit dem Metall ohne Berücksichtigung des Augerelektrons) für verschiedene Abstände R erhalten wir einen Satz von Potentialkurven $G_F'(R)$. Diese unterscheiden sich durch die Energie des ionisierten Metallzustands. Die Kernfunktion $\chi_F(R)$ ist Eigenfunktion des Potentials $G_F'(R)$.

Das Übergangsmatrixelement T_{FI} läßt sich nach Gleichung 1.9 in Form eines Integrals schreiben, das neben den Kernfunktionen ein vom Abstand R abhängiges Übergangsmatrixelement T_{FI}' enthält. Dieses beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Auger-Übergangs aus dem Anfangszustand in den betrachteten Endzustand bei vorgegebenen Abstand R . Die kinetische Energie ϵ des Augerelektrons ist dabei gegeben durch die Differenz der Potentialkurven (bei vorgegebenen Abstand R):

$$\epsilon = G_I - G_F' \quad \text{-----}(1.11)$$

Wir nehmen dabei gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung an, daß eine Umwandlung der kinetischen Energie des Heliumkerns in elektronische Energie ϵ des emittierten Elektrons vernachlässigbar ist. In Abbildung F1.2 sind schematisch die Potentialkurven $G_I(R)$ und $G_F'(R)$ dargestellt.



F1.2 Potentialkurven des Anfangs- und eines Endzustands.

(R : Abstand zur Oberfläche)

Wenn wir nun das Metall in einem Einteilchenbild beschreiben, ergeben sich alle Endzustände aus Ionisation eines Metallelektrons aus dem Kontinuum der Metallzustände $|k\rangle$ mit Energie ϵ_k . Wenn wir zusätzlich näherungsweise davon ausgehen, daß durch die Entfernung eines einzelnen Metallelektrons die Wechselwirkung des Heliums mit der Oberfläche nicht beeinflußt wird, kann man für die Energie des Endzustands schreiben:

$$G_F'(R) \approx G_{GZ}(R) - \epsilon_k(R) \quad \text{----- (1.12).}$$

Wobei $G_{GZ}(R)$ die elektronische Gesamtenergie des Grund-

zustandsheliums vor einer bis Fermi-niveau besetzten Metalloberfläche darstellen soll. $\epsilon_K(R)$ sei die Einteilchenenergie des Metallzustands in der Grundzustandsrechnung. Für die kinetische Energie des Augerelektrons gilt dann näherungsweise:

$$\begin{aligned}\epsilon &\approx G_I(R) - G_{GZ}(R) + \epsilon_K(R) \\ &= E^*(R) + \epsilon_K(R) \quad \text{-----}(1.13).\end{aligned}$$

$E^*(R)$ ist die sogenannte effektive Anregungsenergie. Für den Grenzfall $R^+\infty$ entspricht sie der Anregungsenergie des metastabilen Heliumatoms in der Gasphase (19,820 für $^3S_1(1s2s)$ und 20,616 eV für $^1S_0(1s2s)$). Allgemein ist sie durch die Differenz der Potentialkurven des Metastabilen und des Grundzustands vor der bis Fermi-niveau besetzten Metalloberfläche gegeben und damit ortsabhängig. Man beachte, daß die Einteilchenenergien der Metallzustände auf Vakuumniveau bezogen sind und negatives Vorzeichen besitzen. Die maximale kinetische Energie wird dann erreicht, wenn ein Elektron am Fermi-niveau übergeht. Dieses hat eine Bindungsenergie, die der negativen Austrittsarbeit (ϕ) entspricht:

$$\epsilon_{\max}(R) = E^*(R) - \phi \quad \text{-----}(1.14).$$

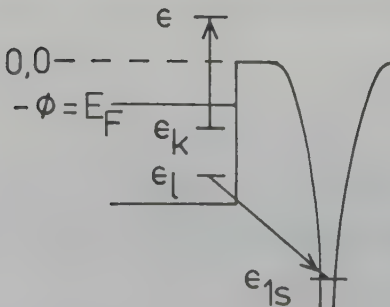
Aus dem hochenergetischen Einsatz der experimentellen Spektren läßt sich eine mittlere maximale kinetische Energie

entnehmen, aus der sich mit Gleichung 1.14 eine mittlere effektive Anregungsenergie ergibt. Wenn zusätzlich die Potentialkurven $G_I(R)$ und $G_{GZ}(R)$ bekannt sind, kann man auf diese Weise grob einen mittleren Übergangsabstand festlegen. Eine genaue Untersuchung des hochenergetischen Einsatzes ist jedoch nur unter Berücksichtigung der Kernbewegung möglich.

Da lediglich ein Elektron aus dem Metall in den Prozess verwickelt ist, erwartet man ein Spektrum, das den Energieverteilungen von Photoelektronenexperimenten (UPS) verwandt ist. An die Stelle der effektiven Anregungsenergie tritt bei UP-Spektren die Photonenenergie $h\nu$.

1.1.2 Auger-Neutralisation (AN) oder Ionen Neutralisations Spektroskopie (INS)

Wenn Heliumionen (der Konfiguration $1s$) auf eine Übergangsmetall-Oberfläche auftreffen /10/, sind zwei Elektronen des Metalls am Augerprozess beteiligt (Abbildung F1.3).



F1.3 Auger-
Neutralisation.

Man erhält bei diesem Auger-Neutralisationsprozess relativ strukturarme Spektren, die den entsprechenden UPS-Resultaten in keiner Weise ähneln. Da beim AN-Prozess das zu besetzende Rumpfniveau nicht auf dem selben Zentrum lokalisiert ist wie die zu spektroskopierenden Zustände, handelt es sich um einen sogenannten (Auger-) Kreuz-Übergang (cross transition).

Die theoretische Behandlung kann nun vom selben Formalismus ausgehen, mit dem der Abregungsprozess beschrieben wurde. Im Rahmen der Näherung 1.9 ist dann der n Elektronen enthaltende Anfangszustand in Born-Oppenheimer-Näherung gegeben durch ein Heliumion der Konfiguration $1s$ und einem bis Fermi-niveau vollständig besetzten Metall. Die Born-Oppenheimer-Endzustände bestehen aus einem Helium der Konfiguration $1s^2$, einem zweifach ionisierten Metall und einem Augerelektron, das mit dem Restsystem nicht in Wechselwirkung tritt. Grundsätzlich ist die Einbeziehung weiterer Endzustände ohne große Schwierigkeiten möglich, um beispielsweise die Emission von zwei Augerelektronen oder zusätzlich erfolgte Anregungen von Elektron-Loch-Paaren im Metall zu beschreiben.

Die Potentialkurve des Anfangszustands enthält also nun die Wechselwirkung des Heliumions mit der Metalloberfläche, während die Endzustandskurven dem Potential eines Grundzustandsheliums vor einer zweifach ionisierten Metallober-

fläche entsprechen.

In einem vereinfachten Einelektronenbild ergeben sich analog der Gleichung 1.12 die Energien G_F' der Endzustände aus den Einteilchenenergien der ionisierten Metallzustände $|k\rangle$, $|l\rangle$ und der ortsabhängigen Gesamtenergie der Grundzustandsrechnung:

$$G_F'(R) \approx G_{GZ}(R) - \epsilon_k(R) - \epsilon_l(R) \quad \text{-----}(1.15).$$

Die Einteilchenenergien $\epsilon_k(R)$ und $\epsilon_l(R)$ beziehen sich hierbei wiederum auf eine Berechnung des Heliumgrundzustands im Abstand R vor einer bis Fermi-niveau vollständig besetzten Metalloberfläche. Aus dem Energiesatz 1.11 ergibt sich für die kinetische Energie des Augerelektrons

$$\epsilon \approx G_I(R) - G_{GZ}(R) + \epsilon_k(R) + \epsilon_l(R) \quad \text{-----}(1.16).$$

Als effektive Anregungsenergie $E^*(R)$ kann man näherungsweise die Differenz zwischen der ionischen Kurve und der Grundzustandskurve definieren. Asymptotisch für große Abstände R geht diese in das erste Ionisationspotential des Grundzustandsheliums über. Die maximale kinetische Energie bei festem Abstand R wird erreicht, wenn zwei Elektronen am Fermi-niveau übergehen ($\epsilon_k = \epsilon_l = -\phi$). Analog zu 1.14 gilt:

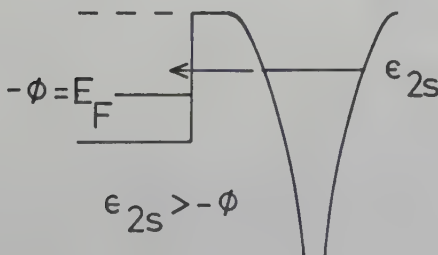
$$\epsilon_{\max}(R) \approx E^*(R) - 2\phi \quad \text{-----}(1.17).$$

Aus den experimentell bestimmbaren maximalen kinetischen Energien kann damit wiederum, bei Kenntnis der Potentialkurven, eine grobe Abschätzung von mittleren Übergangsabständen erfolgen.

1.1.3 Resonanz-Ionisation (RI)

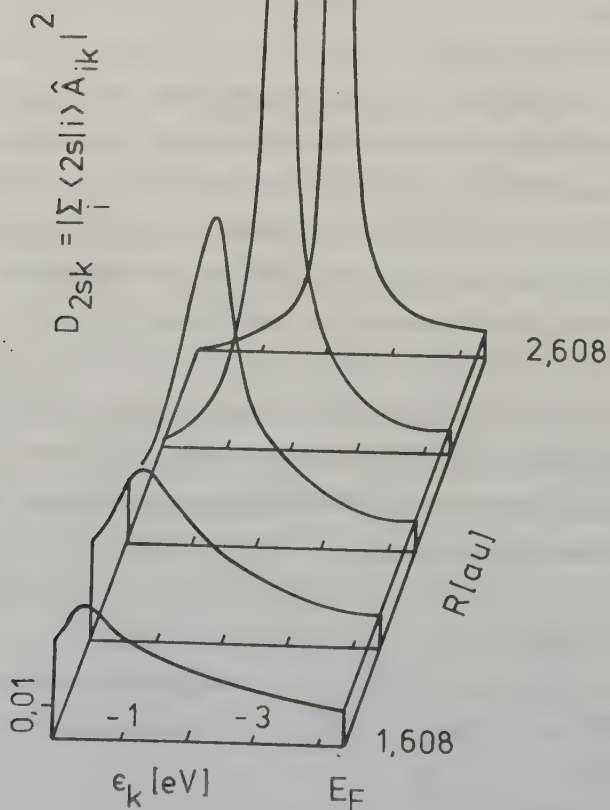
Die metastabilen Heliumatome erzeugen im Fall sauberer Übergangsmetall-Oberflächen Energieverteilungen, die den Auger-Neutralisationsspektren entsprechen. Außerdem sind die Resultate unabhängig von der Multiplizität des Angeregten /1,2/. Im Fall der Auger-Abregung erhält man dagegen, auf Grund der unterschiedlichen effektiven Anregungsenergie (1.13) von Singlett und Triplett, Spektren, die sich durch energetische Verschiebung der Triplett-Energieverteilung zu höheren Energien zur Deckung bringen lassen.

Erklärt wird dies durch einen "vorgeschalteten" erheblich schnelleren Tunnelprozess (RI) zwischen dem ursprünglich besetzten $2s$ -Zustand und den dazu entarteten unbesetzten Metallfunktionen.



F1.4 Resonanz-
ionisation.

Cu (110)



F1.5 Mulliken-Populationsanalyse der 2s-induzierten Resonanz.

(R: Abstand zur 1. Atomlage)

Aus der Chemisorptionstheorie ist bekannt, daß bei Annäherung eines Adteilchens an eine Metalloberfläche dessen Energieniveaus mit dem Kontinuum der Metallzustände in Wechselwirkung treten und in energetisch verbreiterte Resonanzen übergehen, deren Maxima gegenüber den ursprünglichen Energien der betrachteten Niveaus verschoben sind. Im Fall einer Kupfer-(110)-Oberfläche wird dieses Verhalten für das 2s-Niveau des Heliumions in Abbildung F1.5 gezeigt. Es handelt sich um ein Ergebnis der in Kap. 2.4 beschriebenen Chemisorptionsrechnungen. Man sieht, daß bei einem Abstand von 3,9 au von der ersten Atomlage das 2s-Niveau eine Breite von ca. 0,5 eV besitzt. Unter Verwendung der Unschärferelation kann man nun die energetische Breite der Resonanz in Beziehung setzen zur mittleren Verweilzeit eines Elektrons im 2s-Niveau. Für den Abstand von 3,9 au erhalten wir $1,65 \times 10^{-16}$ s. Die Auger-Übergangsrate beträgt für diesen Abstand $6,41 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (siehe Kapitel 3.5.4). Wir können also davon ausgehen, daß für den betrachteten Abstand der Resonanzprozess ungefähr um zwei Zehnerpotenzen schneller abläuft.

Bei Alkalihalogenid-Kristallen wird der Resonanzprozess nicht beobachtet /6/. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das 2s-Niveau in einer Bandlücke liegt und keine energetisch entarteten Zustände vorliegen.

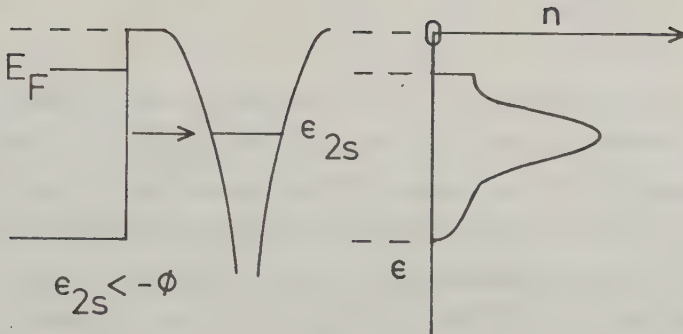
Bezüglich adsorbatbedeckter Oberflächen sind die Ergebnisse zwiespältig. Der Resonanzprozess wird unterdrückt

bei adsorbierten CO, NO, PF_3 und NH_3 /2,5/, während bei den atomaren Adsorbaten Wasserstoff und Sauerstoff der Resonanzprozess abläuft /2/. Für Acetylen und Benzol ist die Prozessfolge RI+AN begünstigt gegenüber der Auger-Abregung /2/. Dies wird an Hand sterischer Effekte erklärt /2/: Genügend große Adsorbate vergrößern den Abstand des Heliums von der Metalloberfläche so stark, daß der 2s-Zustand nicht mehr effektiv mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung treten kann.

1.1.4 Resonanz-Neutralisation (RN)

Wenn man alkalimetall-bedeckte Oberflächen mit Heliumionen untersucht, erhält man, in Gegensatz zu den Übergangsmetall-Oberflächen, Spektren, die den Ergebnissen des Experiments mit den Metastabilen ähneln /11/. Erklärt wird dies wiederum durch einen Resonanzprozess, bei dem nun Metallelektronen in das ursprünglich unbesetzte 2s-Niveau tunneln und sich daran ein AD-Übergang anschließt.

Bei Metalloberflächen mit geringer Austrittsarbeit ϕ liegt also die durch das 2s-Niveau des Heliums hervorgerufene Resonanz im besetzten Teil des Metallbands (siehe Abbildung F1.6).



F1.6 Resonanz-Neutralisation. Links: Mechanismus. Rechts: schematische Darstellung der Zustandsdichte n im Oberflächenbereich.

Prinzipiell sind demnach Situationen denkbar, bei denen die durch das 2s-Niveau bedingte Resonanz am Fermi-niveau liegt und durch den Tunnelprozess partiell besetzt wird. In diesem Fall treten die Auger-Übergänge (AD und AN) zueinander in Konkurrenz und man erwartet eine Überlagerung von Neutralisations- und Abregungsspektren. Prozesse dieser Art werden, ebenso wie die Resonanzionisation und Resonanz-neutralisation selbst, im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht untersucht.

1.2. Schlußfolgerungen und Aufgabenstellung

Der Resonanzprozess (RI oder RN) erfolgt, wenn besetzte und unbesetzte Zustände energetisch entartet sind und miteinander in Wechselwirkung treten können. Die Tunnelwahrscheinlichkeit des Resonanzprozesses ist erheblich größer als die Übergangswahrscheinlichkeit der Auger-Prozesse. Durch die Lage des Fermi-niveaus (gegeben durch die Austrittsarbeit) wird also bei reinen Metalloberflächen vorgegeben, ob der 2s-Zustand bezüglich des nachfolgenden Auger-Übergangs besetzt ist.

Die vorliegende Arbeit bemüht sich nun um eine theoretische Beschreibung der Auger-Prozesse an sauberen Metalloberflächen, wobei als Stoßpartner Triplett-Helium $^3S_1(1s2s)$ betrachtet wird. Es wird im Einklang mit den experimentellen Befunden angenommen, daß der Resonanzprozess, falls möglich, schon abgeschlossen ist. Abgesehen von dem unbesetzten 1s-Rumpfniveau werden folglich alle Zustände bis Fermi-niveau besetzt.

Die Diskussion beschränkt sich in dieser Arbeit auf das abstandsabhängige Übergangsmatrixelement T_{FI}' der Gleichung 1.10 und den sich daraus ergebenden Übergangsraten für fest vorgegebenen Abstand R. Insbesondere soll die Abhängigkeit der Auger-Raten von der kinetischen Energie ϵ des emittierten Elektrons untersucht werden.

Im Lauf des Auger-Übergangs verändern sich die Potentialverhältnisse auf dem Helium sehr stark. So sind beispielsweise beim Neutralisationsprozess die Metallelektronen im Anfangszustand dem attraktiven Potential des Ions ausgesetzt. Im Endzustand liegt andererseits die elektroneutrale Grundzustandskonfiguration auf dem Helium vor, sodaß man einen geringen Einfluß auf die Metallelektronen erwartet. Daher ist die Behandlung der relaxationsbedingten Einflüsse auf die Auger-Raten wesentlich.

In einem ersten Schritt müssen alle interessierenden Potentialkurven ermittelt werden. Dazu benötigen wir eine Methode, mit der die Chemisorptionswechselwirkung angeregter Zustände untersucht werden kann. Darüber hinaus sind zur Ermittlung des Integrals 1.10 die Vielteilchen-Wellenfunktionen des Anfangs- und aller Endzustände notwendig.

Eine qualitativ realistische Beschreibung der Metalloberfläche ist erforderlich. So hat beispielsweise die Bildkraft entscheidenden Einfluß auf die Potentialkurven des ionogenen AN-Anfangszustands. Außerdem ist die Besetzung des 2s-Niveaus kritisch von der Lage des Fermi-niveaus abhängig. (Daher erscheint z.B. eine Modellierung der Metalloberfläche durch einen Cluster von einigen Metallatomen wenig geeignet.)

In Kapitel zwei wird ein Modelloperator vorgestellt,

der den obigen Anforderungen genügt. Die Auger-Neutralisation wird am Modellsystem Kupfer-(110)-Helium, die Auger-Abregung für das System Caesium-Helium betrachtet, da in beiden Fällen mit detaillierten experimentellen Resultaten verglichen werden kann. Nachdem am Ende des Kapitels zwei die Potentialkurven der Anfangszustände und der Grundzustände für beide Systeme erhalten wurden, werden im Kapitel drei in einem Δ SCF-Verfahren (siehe Anhang Kapitel A1.1) alle Endzustände in separierten Rechnungen ermittelt und die Übergangsraten aus den Wellenfunktionen berechnet.

Üblicherweise werden Auger-Übergänge in Molekülen oder im Festkörper durch atomare Auger-Matrixelemente angenähert (siehe Anhang Kapitel A1.2 und A1.3). Dadurch werden nur Übergänge auf einem Zentrum erfaßt. Da die uns interessierenden Auger-Prozesse jedoch Kreuz-Übergänge von Metallelektronen in die $1s$ -Funktion des Heliums beinhalten, ist dieses Verfahren nicht anwendbar. In den meisten semiempirischen Verfahren zur Behandlung von Auger-Übergangsraten wird außerdem auf eine konsistente Berechnung von Übergangsenergien und Übergangsraten verzichtet. Die Energien werden aus experimentellen Daten ermittelt, während die Übergangsintensitäten aus einer Grundzustandsrechnung bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein anderer Weg eingeschlagen. Ziel ist die Entwicklung eines Modells, das in der Lage ist, in konsistenter Weise sowohl die Chemisorption als auch die ablaufenden Auger-Übergänge zu behandeln.

Abschließend sei auf den Literaturanhang der Dissertation verwiesen, in dem der Stand der Theorie der Auger- und Penning-Prozesse dargestellt wird. Großen Raum nehmen hierbei intra-atomare Übergänge ein (Kap. A1.1 bis A1.3), da diese in der Literatur detailliert beschrieben sind. Auf das vorliegende Dissertationsthema sind diese Theorien nicht direkt anwendbar, da bei Gasatom induzierten Auger-Übergängen zusätzliche Aspekte auftauchen (z.B. Kreuz-Übergänge). Ein Überblick über die "intra-atomare Literatur" ist aber nützlich, um abzuschätzen, welchen Aufwand man heutzutage zum Verständnis der Zweielektronenprozesse, bei der Berechnung von Energien und Wellenfunktionen treiben muß bzw. kann.

Die Kap. A1.4 und A1.5 zeigen, daß das in der Literatur vorhandene theoretische Verständnis der Kreuzübergänge und der Ionenneutralisationsspektroskopie weit hinter dem der intra-atomaren Prozesse zurückbleibt. Ein Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, diese Theorie bezüglich der Gasatom induzierten Augerprozesse an Metalloberflächen auf ein qualitativ ähnliches Niveau zu bringen.

Der Stand der Theorie der Penningionisationsprozesse in der Gasphase, der in Kap. A2 geschildert wird, ist dem der intra-atomaren Augerprozesse in etwa vergleichbar. Für die Beschreibung der Penningprozesse an Metalloberflächen ist die Kenntnis der Gasphasentheorie nützlich; es treten

aber auch hier an Oberflächen qualitativ neuartige Effekte auf (z.B. bei der Relaxation, vgl. Kap. 3.4.4).

2. DAS CHEMISORPTIONSMODELL

2.1.1 Überblick über Kapitel 2

Im diesem Kapitel wird der von Doyen /12/ vorgeschlagene Modelloperator vorgestellt, der bisher für den Spezialfall eines unendlich scharfen Metallbands (im Energieraum) und eines Adniveaus exakt diagonalisiert worden ist. In dieser Arbeit wird die spinunrestricted Hartree-Fock (UHF) Lösung für ein Metall endlicher Bandbreite aufgesucht. Darüber hinaus wird, durch eine Renormalisierung der Rumpfennergien und der Repulsionsintegrale, der Einfluß von statischen Bildkrafteffekten mit einbezogen.

Für kompliziertere Adteilchen genügt die Beschreibung durch ein Adorbital nicht mehr. In diesem Fall wird ein einfacher, effektiver, selbstkonsistenter Einelektronenoperator (ESE0) als Näherung diskutiert /12,13/. Im zweiten Abschnitt wird dieser an Hand von numerischen Beispielen mit der spinunrestricted Hartree-Fock (UHF) Rechnung verglichen.

Zur Berechnung der Übergangsraten braucht man die Vielteilchen-Wellenfunktionen und Potentialkurven verschiedener Heliumkonfigurationen ($\text{He}1s^2$, $\text{He}1s^+$, $\text{He}1s2s$). Wenn man nun auf dem Adteilchen die $\text{He}1s$ und $\text{He}2s$ Funktionen als Basissatz verwendet und damit in analoger Weise wie bei

den schon vorliegenden Chemisorptionsrechnungen vorgeht, so wird der Anwendungsbereich des bisher entwickelten Chemisorptionsmodells überschritten. Insbesondere beim Grundzustand, dessen "2s-Niveau" als nicht genau definierbare Resonanz über Vakuumniveau liegen muß /14/, ergeben sich unphysikalische Resultate. Im Abschnitt 2.3.4 wird eine spezielle Parameterisierung (KZPE) vorgestellt, die es erlaubt alle Konfigurationen im selben Basissatz problemlos zu behandeln.

Durch Vergleich mit der UHF-Lösung ist es nun auch möglich die Kern-Kern-Abstoßung bei Verwendung des ESEO zu berücksichtigen. Im letzten Abschnitt werden die damit erhaltenen Potentialkurven für die Metalle Caesium und Kupfer gezeigt.

2.1.2 Einleitung

Um physikalisch sinnvolle Auger-Übergangsraten berechnen zu können, muß ein Chemisorptionsmodell benutzt werden, das einerseits in der Lage ist, die elektronische Ladungsverteilung vor der Oberfläche richtig zu beschreiben, das andererseits aber auch richtige Wellenfunktionen liefert.

Der erste Punkt ist besonders wichtig für AN- und Penningprozesse, da diese in relativ großer Entfernung vor der Oberfläche ablaufen. Die auf dem "Local Density"-

Formalismus (LDF) basierenden Chemisorptionstheorien /15/ geben eine ausreichend gute Beschreibung der Ladungsdichte. Leider liefern sie keine brauchbaren Wellenfunktionen /16/, da die Kohn-Sham-Einelektronenfunktionen die Wechselwirkung des Elektrons mit sich selbst beinhalten und deshalb zur Konstruktion von Slaterdeterminanten nicht geeignet sind. Außerdem ist die Gültigkeit des Dichteformalismus nur für den elektronischen Grundzustand bewiesen. Für die Anwendung auf elektronisch angeregte Zustände, wie sie bei Augerprozessen auftreten, existiert keine theoretische Grundlage.

Clustermodelle /17,18/ liefern Wellenfunktionen von der Art, wie sie hier benötigt werden. Jedoch ergeben sich erhebliche Schwierigkeiten bezüglich einer korrekten Beschreibung der Dipolschicht. Riesige Cluster sind notwendig für eine einigermaßen sinnvolle Approximation /18/. Der numerische Aufwand ist nicht tragbar, besonders angesichts der großen Anzahl von angeregten Endzuständen, die berechnet werden müssen.

Als einziger Ausweg bieten sich nur semiempirische Modelltheorien an /19/. Die Hubbard- und Andersonmodelle sind zu qualitativ, um sich in realistischer Weise parametrisieren zu lassen. Dies gilt insbesondere im Falle mehrerer Adorbitale und bei Berücksichtigung von Viel-elektroneneffekten /20/.

Der in der vorliegenden Arbeit benutzte Modelloperator läßt sich in systematischer Weise parameterisieren. Die wichtigsten Chemisorptionseigenschaften werden -verglichen mit dem Experiment- in qualitativ richtiger bzw. semi-quantitativer Weise erfaßt /20/.

Die Parameterisierung erfolgt durch Anpassen an experimentelle Daten nur für das separierte System (unendliche Entfernung des Gasatoms von der Oberfläche). Die Wechselwirkung zwischen Adteilchen und Festkörper wird parameterfrei berechnet. (Einzige Ausnahme ist das Bildkraftpotential; die Parameterisierung erfolgt jedoch unabhängig vom Experiment und unabhängig von der Art der Oberfläche; siehe Abschnitt 2.2.1) Die Theorie liefert somit echte Vorhersagen. Ein Anpassen an die experimentell bestimmten Wechselwirkungseigenschaften ist nicht möglich.

2.2 Der Hamiltonoperator für den Fall eines Adorbitals

Im folgenden wird ein Hamiltonoperator aufgestellt, der die Wechselwirkung zwischen einer Metalloberfläche und einem Adteilchen in nichtrelativistischer Näherung beschreibt. Der Operator wird in einer nichtorthogonalen Basis, bestehend aus Metallfunktionen $|k\rangle$, $|l\rangle$, $|m\rangle$ u.s.w. und einem Adorbital $|A\rangle$ formuliert. Unter der Annahme, daß der ortsabhängige Teil der Basisfunktionen spinunabhängig sei, gilt in Besetzungszahl-Schreibweise:

$$H = \sum_s \langle A | - \nabla^2/2 - 1/R_A | A \rangle n_{As} + (AA, AA) n_{A\uparrow} n_{A\downarrow}$$

$$+ \sum_{l, k, s} \langle k | - \nabla^2/2 - 1/R_M | l \rangle a_{ks}^+ a_{ls}$$

$$+ 1/2 \sum_{k, l, m, n, s, t} (kl, mn) a_{ks}^+ a_{mt}^+ a_{nt} a_{ls}$$

$$+ \sum_s \langle A | - 1/R_M | A \rangle n_{As}$$

$$+ \sum_{k, l, s} \langle k | - 1/R_A | l \rangle a_{ks}^+ a_{ls}$$

$$+ 1/|R_A - R_M|$$

$$+ \sum_{k, s} (\langle A | - \nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | k \rangle a_{As}^+ a_{ks} + \langle k | - \nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | A \rangle a_{ks}^+ a_{As})$$

$$+ 1/2 \sum_{k, l, s, t} [(AA, kl) a_{As}^+ a_{kt}^+ a_{lt} a_{As} + (kl, AA) a_{kt}^+ a_{As}^+ a_{As} a_{lt}]$$

$$\begin{aligned}
 & + 1/2 \sum_{k,s,t} [(kA,AA)a_{ks}^+ a_{At}^+ a_{At}a_{As} \\
 & \quad (AA,kA)a_{At}^+ a_{ks}^+ a_{As}a_{At} \\
 & \quad (AA,Ak)a_{At}^+ a_{As}^+ a_{ks}a_{At} \\
 & \quad (Ak,AA)a_{As}^+ a_{At}^+ a_{At}a_{ks}] \\
 & + 1/2 \sum_{\substack{k,l,m \\ s,t}} [(Ak,lm)a_{As}^+ a_{lt}^+ a_{mt}a_{ks} \\
 & \quad (kA,lm)a_{ks}^+ a_{lt}^+ a_{mt}a_{As} \\
 & \quad (lm,Ak)a_{lt}^+ a_{As}^+ a_{ks}a_{mt} \\
 & \quad (lm,kA)a_{lt}^+ a_{ks}^+ a_{As}a_{mt}] \\
 & + 1/2 \sum_{k,l,s,t} [(Ak,Al)a_{As}^+ a_{At}^+ a_{lt}a_{ks} + \\
 & \quad (Ak,lA)a_{As}^+ a_{lt}^+ a_{At}a_{ks} + \\
 & \quad (kA,Al)a_{ks}^+ a_{At}^+ a_{lt}a_{As} + \\
 & \quad (kA,lA)a_{ks}^+ a_{lt}^+ a_{At}a_{As}] \\
 & \text{----- (2.1)}
 \end{aligned}$$

$$\text{Mit: } \langle i|0|j \rangle = \int \psi_i^*(\underline{r}) O(\underline{r}) \psi_j(\underline{r}) d^3r$$

$$\begin{aligned}
 (ij,kl) &= \int \psi_i^*(\underline{r}_1) \psi_j(\underline{r}_1) \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \psi_k^*(\underline{r}_2) \psi_l(\underline{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 \\
 &\text{----- (2.2)}
 \end{aligned}$$

i, j, k und l können hierbei sowohl Zustände des Adteilchens als auch des Metalls sein. $O(\underline{r})$ ist ein vom Ortsvektor $\underline{r}$ abhängiger Operator.

Die Ausdrücke $-1/R_A$ und $-1/R_M$ sollen die Attraktion

durch den Atomrumpf des Adteilchens bzw. der Metallatome symbolisieren; $1/|R_A - R_M|$ soll die entsprechende Kern-Kern-Repulsion darstellen. n_{is} , a_{is}^+ und a_{is} , sind Besetzungszahl-, Erzeugungs- und Vernichtungsoperator des Ein-elektronen-Zustands $|i\rangle$ mit Spinrichtung s in einer nicht-orthogonalen Basis.

Der obige Hamiltonoperator sei kurz zeilenweise interpretiert:

- 1) separiertes Adteilchen;
- 2), 3) reine Metalloberfläche;
- 4), 5) Anziehung der Adelektronen durch die Metallrümpfe
und entsprechende Anziehung der Metallelektronen
durch Adrumpf;
- 6) Kern-Kern-Repulsion;
- 7), 8) Hopping zwischen Metall und Adteilchen durch das
volle Einteilchenpotential;
- 9), 10) Repulsion zwischen Ad- und Metallelektronen;
- 11) bis 14) Repulsion zwischen Adelektronen und Überlapp-
ladung;
- 15) bis 18) Repulsion zwischen Metallelektronen und Über-
lappladung;
- 19) bis 22) Repulsion zwischen verschiedenen Überlappladungen.

Um den Ausdruck der Elektron-Elektron-Wechselwirkung umzuformen, muß von den Vertauschungsrelationen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren Gebrauch gemacht

werden. Nach Grimley /21/ gilt:

$$a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = (S^{-1})_{ij} = [a_i, a_j^+]_+$$

$$[a_i, a_j]_+ = [a_i^+, a_j^+]_+ = 0.$$

----- (2.3).

Wobei $\underline{S}$ die Überlappmatrix darstellt. Sie ist für 2N elektronische Basiszustände z.B.:

$$\begin{pmatrix} \underline{S}^\uparrow & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{S}^\downarrow \end{pmatrix}; \quad \text{mit} \quad \underline{S}^S = \begin{pmatrix} \langle 1_S | 1_S \rangle & \dots & \langle 1_S | N_S \rangle \\ \langle N_S | 1_S \rangle & \dots & \langle N_S | N_S \rangle \end{pmatrix}$$

----- (2.4).

In unserem Fall gilt $\underline{S}^\uparrow = \underline{S}^\downarrow$. Mit obigen Vertauschungsrelationen ergibt sich für die Ausdrücke der Zeilen 9 bis 22:

$$\begin{aligned} V_{el} = & \sum_{k,l,s} \{ (AA,kl) n_{As} a_{k-s}^+ a_{l-s} + \\ & k,l,s [(AA,kl)-(Al,kA)] a_{As}^+ a_{ks}^+ a_{ls} a_{As} \} \\ & + \sum_{k,s} [(AA,kA) n_{As} a_{k-s}^+ a_{A-s} + \\ & k,s (AA,Ak) n_{As} a_{A-s}^+ a_{k-s}] \\ & + \sum_{k,l,m,s} \{ [(Ak,lm) a_{As}^+ a_{ks} a_{l-s}^+ a_{m-s} + \\ & (kA,lm) a_{ks}^+ a_{As} a_{l-s}^+ a_{m-s}] + \\ & 1/2 [(Ak,lm)-(Am,lk)] a_{As}^+ a_{ls}^+ a_{ms} a_{ks} \\ & 1/2 [(kA,lm)-(lA,km)] a_{ks}^+ a_{ls}^+ a_{ms} a_{As} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 + \sum_{k,l} & \{ (Ak, Al) a_{A\uparrow}^+ a_{k\uparrow} a_{A\downarrow}^+ a_{l\downarrow} + \\
 & (Ak, lA) a_{A\uparrow}^+ a_{k\uparrow} a_{l\downarrow}^+ a_{A\downarrow} + \\
 & (kA, Al) a_{k\uparrow}^+ a_{A\uparrow} a_{A\downarrow}^+ a_{l\downarrow} + \\
 & (kA, lA) a_{k\uparrow}^+ a_{A\uparrow} a_{l\downarrow}^+ a_{A\downarrow} \}
 \end{aligned}$$

----- (2.5).

An Hand des obigen Ausdrucks läßt sich erkennen, daß die Repulsionsterme für parallele Spinrichtungen immer durch entsprechende Austauschintegrale vermindert werden. Dies ist eine Konsequenz des Pauli-Prinzips, auf Grund dessen sich spinparallele Elektronen nicht an der selben Stelle im Ortsraum befinden können.

Auf dieser Stufe müssen nun Näherungen eingeführt werden. Dabei sind wir daran interessiert in möglichst einfacher, jedoch zumindest qualitativ richtiger Weise die Wechselwirkung des Adteilchens mit der Metalloberfläche zu beschreiben. Man geht nun davon aus, daß sowohl die elektronische Struktur der Metalloberfläche, als auch des separierten Adteilchens schon bekannt sind und lediglich als Parametersatz in die Chemisorptionsrechnung eingehen. Beide Teilsysteme werden so einfach wie möglich behandelt, während ihre Wechselwirkung genauer modelliert wird. Man ist also nicht an der absoluten Berechnung von Größen (wie z.B. der Gesamtenergie oder den Ionisationspotentialen) interessiert, die ja eine genaue Behandlung der separierten Teilsysteme erfordern, sondern lediglich an der Veränderung

dieser Größen bei Annäherung des Adteilchens an die Oberfläche.

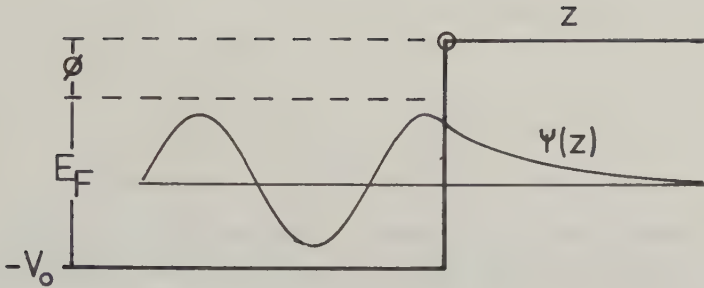
2.2.1 Modell der Metalloberfläche

Die Wellenfunktionen des sp-Bands werden in der vorliegenden Arbeit als ebene Wellen angesetzt, deren Amplitude im Außenraum exponentiell abfällt. Das diesen Funktionen zugrunde liegende effektive Potential $V(z)$ (Sommerfeldmodell) enthält also in approximativer Weise die Anziehung der Atomrümpfe und die Abstoßung durch die restlichen Elektronen. Im Inneren des Festkörpers ist dieses effektive Einteilchenpotential flach, an der Oberfläche hat es eine Sprungstelle vom Betrag der Summe aus Austrittsarbeit ($\emptyset$) und Fermienergie (E_F). (Man beachte, daß die Fermienergie hier abweichend von Kapitel 1 definiert ist.) Im Außenraum wird das Potential gleich Null gesetzt. Mit z als Ortskoordinate senkrecht zur Oberfläche ergibt sich also

$$\begin{aligned} V(z) &= -V_0; & z < 0 \\ &= 0; & z > 0 \end{aligned}$$

$$V_0 = E_F + \emptyset$$

----- (2.6).



F2.1 Potentialverlauf und Wellenfunktionen des Sommerfeldmodells.

Die Wellenfunktionen sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\psi(z) &= A \sin(k_z z + \alpha), & \text{für } z < 0; \\ &= A k_z / K \exp[-(K^2 - k_z^2)^{1/2} z], & \text{für } z > 0\end{aligned}$$

----- (2.7)

$$A = (2/L)^{1/2};$$

$$K^2/2 = E_F + \phi;$$

$$\alpha = \arctg[-k_z / (K^2 - k_z^2)^{1/2}].$$

wobei angenommen wird, daß die Länge L der Potentialmulde (Normierungslänge) so groß ist, daß zur Normierung der exponentiell abfallende Teil der Funktion im Außenraum ($z > 0$) vernachlässigt werden kann.

Parallel zur Oberfläche werden periodische Rand-

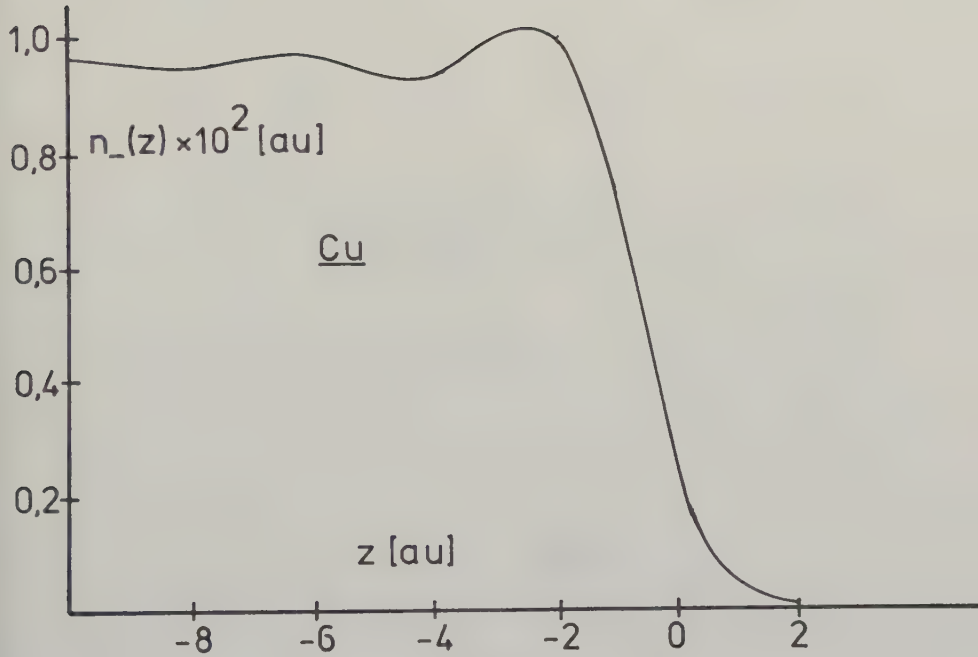
bedingungen angenommen. Also gilt

$$\Psi(x,y,z) = (2/L^3)^{1/2} \Psi(z) \exp[i(k_x x + k_y y)]$$

-----(2.8).

Die Zustandsdichte im reziproken k-Raum beträgt, auf Grund der stehenden Welle in z-Richtung, $L^3/4\pi^3$.

Man kann nun die Ladungsdichteverteilung (der Elektronen) des Sommerfeldmodells für verschiedene Metalle berechnen, indem man die Betragsquadrate aller Metallfunktionen mit Energien $k^2/2 < E_F$ aufintegriert. In der Abbildung F2.2 ist die resultierende Ladungsverteilung $n_-(z)$ für Kupfer gezeigt. Die für die verschiedenen Metalle verwendeten Größen sind in der Tabelle T2.1 aufgeführt. Die Verteilungen ähneln qualitativ den Ergebnissen aus LDF-Jelliumrechnungen /22/. Bei Rechnungen dieses Typs wird anstelle lokalisierter Atomrümpfe eine homogene positive Hintergrundladung (Jellium) angenommen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden jedoch explizit im Rahmen des Dichteformalismus /15/ in lokaler Näherung berücksichtigt. Auf Grund der Ladungsverteilungen kann nun der Abstand zwischen dem Potentialsprung des Sommerfeldmodells (Sommerfeldkante) und dem Einsatz des Jelliums (Jelliumkante) bestimmt werden. Die Sommerfeldkante befindet sich immer außerhalb ("vor" der Oberfläche) des Jelliums (F2.3).



F2.2 Elektronische Ladungsverteilung $n_-(z)$ des Sommerfeldmodells als Funktion des (senkrechten) Abstands z von der Sommerfeldkante.

T2.1 Parameterisierung der Metalle

Metall	$R_{JS}[\text{au}]$	$a[\text{au}]$	$r_s[\text{au}]$	β	$E_F[\text{eV}]$	$\phi[\text{eV}]$
Cu	0,5	2,416	2,2	1,23	9,35	4,5
Cs	1,75	5,018	5,6	1,33	1,50	2,0

R_{JS} : Abstand der Sommerfeldkante von der Jelliumkante

a : experimentell bestimmte Gitterkonstante

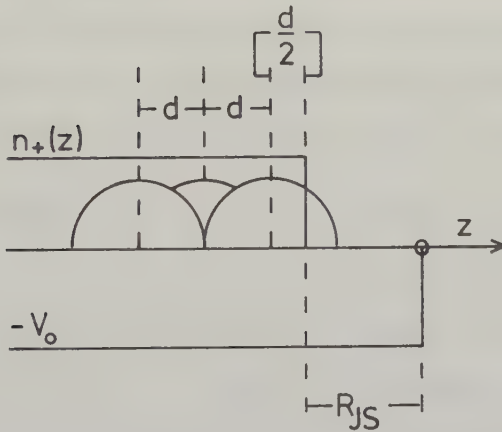
r_s : Wigner-Seitz-Radius

β : Parameter für Smith'sche Ladungsverteilung (siehe Text)

E_F : Fermienergie

ϕ : Austrittsarbeit

Damit ist es nun möglich durch Vergleich mit Jellium-rechnungen genauere Aussagen über die Potentialverhältnisse an der Oberfläche zu erhalten.



F2.3 Position der Sommerfeldkante zur ersten Atomlage.

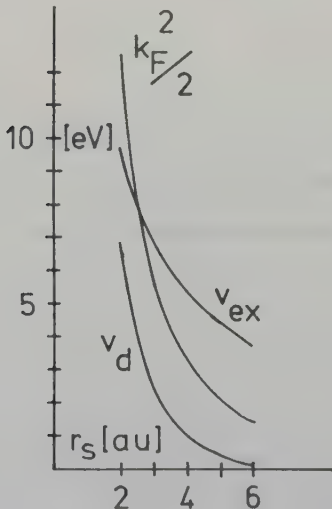
Abstand der Sommerfeldkante zur Jelliumkante: R_{JS} .

Diese befindet sich eine halbe Gitterkonstante (d) vor der ersten Atomlage.

Als zweiter Beitrag zum Potentialsprung V_0 des Sommerfeldmodells geht das Austausch-Korrelationspotential $-v_{\text{ex}}$ ein. In der Nähe des betrachteten Elektrons verringert sich auf Grund von Austausch- und Korrelationswechselwirkungen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit anderer Elektronen, sodaß lokal ein attraktiver Nettoüberschuß des Jelliums resultiert. Die Austrittsarbeit ϕ ergibt sich aus der Differenz der Potentialtiefe $v_{\text{ex}} + v_d$ und der kinetischen Energie $k_F^2/2$ eines Elektrons am Fermi-niveau:

$$\phi = v_{\text{ex}} + v_d - k_F^2/2. \quad \text{-----}(2.9).$$

In Abbildung F2.4 sind die von Lang und Kohn /22/ errechneten Energien der obigen Größen als Funktion des Wigner-Seitz Radius r_s angegeben.



F2.4 Austausch-Korrelationspotential $-v_{\text{ex}}$, max. kinetische Energie $k_F^2/2$ und Dipolpotential v_d als Funktion des Wigner-Seitz-Radius, r_s . (Nach Kohn u. Lang)

Für Metalle geringer Elektronendichte (z.B. Caesium) ist folglich die Austrittsarbeit in guter Näherung nur von der Austausch-Korrelationsenergie gegeben, während für Metalle hoher Elektronendichte die Dipolschicht Beiträge gleicher Größenordnung liefert.

Durch die Einführung des positiven Jelliums ist offensichtlich, daß sich an der Oberfläche eine Dipolschicht ausbildet. Das durch sie resultierende Potential $v_d(z)$ ist in der Literatur in selbstkonsistenten Verfahren /22/ oder im Rahmen einfacherer Variationsansätze /23/ ermittelt worden. Im letzteren Fall wird eine elektronische Ladungsverteilung $n_-(z)$ vom Typ

$$\begin{aligned} n_-(z) &= n_+ (1 - 1/2 \exp \beta z) & z < 0 \\ &= n_+ / 2 \exp -\beta z & z > 0 \end{aligned} \quad \text{-----}(2.10)$$

angenommen. n_+ ist die homogene Ladungsdichte des positiven Hintergrunds. Sie ist auf Grund der Elektroneutralität im Inneren des Metalls gleich der Elektronendichte, charakterisiert durch den Wigner-Seitz Radius r_s :

$$4/3 \pi r_s^3 = 1/n_+ \quad \text{-----}(2.11).$$

Die obige Ladungsverteilung $n(z) = n_+ - n_-(z)$ ist lediglich von Abstand z bezüglich der Oberfläche abhängig.

Das zugehörige Dipolpotential $v_d(z)$ ist durch das Integral:

$$v_d(z) = 2\pi \int \Delta n(z') |z-z'| dz' \quad \text{-----}(2.12)$$

gegeben. Unter Verwendung des Ansatzes 2.10 ergibt sich nach Verschiebung des Potentialnullpunktes:

$$\begin{aligned} v_d(z) &= 2\pi n_+/\beta^2 (\exp\beta z - 2) & z < 0; \\ &= -2\pi n_+/\beta^2 \exp-\beta z & z > 0. \end{aligned} \quad \text{-----}(2.13)$$

In der Tabelle T2.1 sind die in der Literatur /23/ angegebenen β -Werte angeführt.

Andererseits kann man die Ladungsdichte des Sommerfeldmodells direkt in die Gleichung 2.12 einsetzen und mit den Ergebnissen von 2.13 vergleichen. Dabei zeigt sich, daß insbesondere bei Metallen großer Bandbreite (wie z.B. Kupfer) die Ladungsdichte des Sommerfeldmodells zu stark abfällt und das resultierende Dipolpotential folglich viel zu klein ist. Eine konsistente Behandlung erfordert jedoch, daß die den gewählten Basisfunktionen entsprechende Ladungsverteilung in das Potential eingeht. Bei der Berechnung der Potentialkurven des Abschnitts 2.4 werden folglich Dipolpotentiale verwendet, die sich aus der Ladungsdichte des Sommerfeldmodells ergeben.

Wenn sich das Elektron durch die Dipolschicht hindurch in den Außenraum bewegt, bleibt das Austausch-Korrelationsloch an der Oberfläche zurück und simuliert bei großen Abständen die klassische Bildladung. Die Austausch-Korrelationsenergie geht also für große Abstände in das Bildkraftpotential $-e^2/4z$ über. Für den Fall einer statischen Elektronenladung wurde dies im Rahmen des Dichteformalismus von Appelbaum und Hamann /24/ untersucht. Dabei wird, analog zur oben genannten Rechnung von Smith, ein analytischer Ausdruck für die elektronische Ladungsdichte angesetzt:

$$n_-(\underline{r}) = 1/2 \ n_+(1 - \tanh[\beta(r)(z-z_0(r))])$$

----- (2.14).

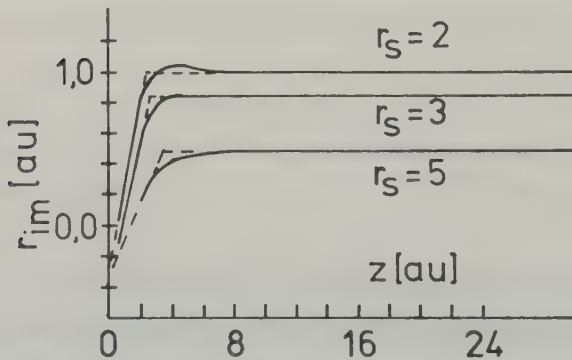
Die Parameter β und z_0 beschreiben den Abfall der elektronischen Ladungsverteilung in den Außenraum bzw. den Ladungsüberschuß durch Verschiebung der gesamten Ladungsverteilung um den Betrag z_0 gegen den positiven Hintergrund.

Bei Annäherung einer externen Punktladung Q wird die Verzerrung der Ladungsverteilung durch Variation der Parameter β und z_0 bezüglich der Gesamtenergie bestimmt. Dabei wird die externe Ladung festgehalten, d.h. Abhängigkeiten der Bildkraft von der Geschwindigkeit der Ladung werden nicht diskutiert. Das Resultat läßt sich für Abstände

$z > 4$ au durch den Term

$$V_{im} = -Q^2/(4z-r_{im}) \quad \text{-----}(2.15)$$

beschreiben. Dabei ist r_{im} vom Wigner-Seitz Radius abhängig. Für kleinere Abstände tritt zunehmend Sättigung ein. Diese wird beschrieben durch eine abstandsabhängige Veränderung des Parameters r_{im} .



F2.5 Abhängigkeit des Bildkraftparameters (r_{im}) vom Wigner-Seitz-Radius (r_s) /24/. Gepunktet: Lineare Approximation.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Approximation der $r_{im}(z)$ -Funktionen durch Geraden gewählt (siehe Abbildung F2.5).

$$r_{im} = 1,36 - 0,18r_s; \quad z > A(r_s)$$

$$r_{im} = [(1,76 - 0,18r_s)/(1,40 + 0,30r_s)]z - 0,4; \quad z < A(r_s)$$

$$A(r_s) = 1,40 + 0,30r_s$$

----- (2.16).

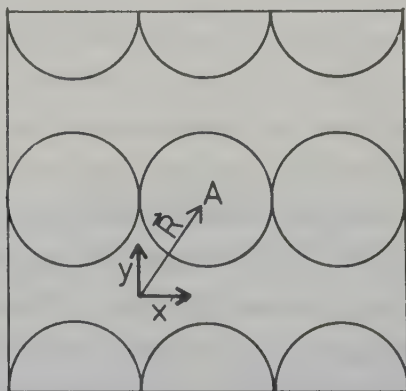
Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß für Kupfer ein effektiver Wigner-Seitz Radius von 2,2 au verwendet wird, der den Betrag der d-Elektronen zum Dipolpotential und zur Bildkraft enthalten soll.

Behandlung von d-Zuständen

Die energetische Breite des d-Bands wird im vorliegenden Modell nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, daß die d-Zustände stark kontrahiert sind und keine nennenswerte Wechselwirkung miteinander besitzen. Die Rumpfennergien der d-Zustände und damit die energetische Lage des d-Bands seien für Kupfer 2 eV unter Fermi-niveau, d.h. mit -6.5 eV angesetzt. Dies entspricht grob den Resultaten von Bandstrukturrechnungen /25/. Der Überlapp von d-Orbitalen auf benachbarten Metallatomen wird vernachlässigt. Dieser Ansatz ist für Edelmetalle mit schmalen d-Bändern eine relativ brauchbare Näherung. Ein analoges Vorgehen ergab für viele verschiedenartige Chemisorptionssysteme gute Übereinstimmung mit dem Experiment /20/. Im Gegensatz zu

den zitierten Chemisorptionsrechnungen wird in der vorliegenden Arbeit die Annahme der Orthogonalität der d-Orbitale konsequent beibehalten. Dies ist möglich, weil die Variation der Adsorptionsenergie parallel zur Oberfläche hier nicht untersucht wird. Dies hat den Vorteil, daß die Wechselwirkung des Heliums mit der Oberfläche völlig parameterfrei behandelt wird. Der Parameter B aus den zitierten Chemisorptionsrechnungen entfällt.

Die d-Zustände der ersten Atomlage werden einen halben Gitterebenenabstand hinter der Jelliumkante gemäß der vorgegebenen kristallographischen Oberflächenstruktur angeordnet (siehe Abbildung F2.3). Für Kupfer wird eine 110-Fläche gewählt.



F2.6 "On top" Platz auf der 110-Oberfläche eines kubisch-flächenzentriert kristallisierenden Metalls.

Im Fall des Kupfers werden die AN-Spektren für folgende Situation berechnet: Das He-Atom befindet sich über einem Atom der ersten Lage. Diese Situation (Platz A in Figur F2.6) wird als "on-top" bezeichnet. Für den Abstandsvektor gilt

$$R = (a/2, a/\sqrt{2}, z)$$

(a ist die Gitterkonstante des Kupfers).

Die d-Orbitale werden (ebenso wie die Orbitale des Adteilchens) als Linearkombination von Slaterorbitalen $f_{nlm}(\underline{r})$ angesetzt.

$$d(\underline{r}) = \sum_{nlm} c_{nlm} f_{nlm}(\underline{r})$$

$$\text{mit } f_{nlm}(\underline{r}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2^{2n}}{(2n)!}} (2l+1) \left[\frac{(1-m)!}{(1+m)!} \right] \\ \times \zeta^{3/2} (\zeta r)^{n-1} e^{-\zeta r} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \\ \text{----- (2.17)}$$

wobei n, l und m die atomaren Quantenzahlen und $P_l^m(x)$ ein Legendre Polynom bezeichnet. Es werden Linearkombinationen von zwei Slaterorbitalen verwendet (Doppel- ζ - Darstellung), die an Hartree-Fock Wellenfunktionen angepaßt werden.

Die für Kupfer verwendeten Werte sind in umstehender Tabelle (T2.2) angeführt. An späterer Stelle dieser Arbeit wird der Einfluß von Oberflächenzuständen auf die spektrale

T2.2 Metallwellenfunktionen

Quantenzahlen		Exponent	Koeffizient
n	1		
3	2	2,30	0,5744
		5,93	0,5933
4	1	1,5554	1,0

Verteilung des Auger-Neutralisationsspektrums diskutiert. Aus Bandstrukturechnungen /26/ ist bekannt, daß diese zum Teil starken p-Charakter besitzen. Eine analytische Form dieser Orbitale wird jedoch nicht angegeben. Da das 4p-Orbital bei Kupfer nicht besetzt ist, wird der Slater-exponent des ersten besetzten 4p, das des Galliums, für eine erste, grobe Modellierung des Oberflächenzustands eingesetzt.

2.2.2 Die elektronische Struktur des Adteilchens

Mit dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Modelloperator lassen sich Adteilchen beschreiben, die lediglich durch ein Niveau charakterisiert werden. Daher ist dieser Operator nur zur grob-qualitativen Beschreibung sehr einfacher Teilchen wie Wasserstoff und Helium geeignet. Für eine genauere Untersuchung und für kompliziertere Systeme muß ein ganzer Satz von Funktionen herangezogen werden. Dies geschieht in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines effektiven, selbst-konsistent berechneten Einelektronenoperators (ESEO), der in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt wird. Da stets im Einelektronenbild gearbeitet wird, wird auch das isolierte Adteilchen in Einelektronennäherung beschrieben. Dies ist formal dem unrestricted Hartree-Fock Schema äquivalent; da aber das separierte System an das Experiment angepaßt wird, werden indirekt auch Korrelationseffekte berücksichtigt. In diesem Punkte (d.h. für das separierte System) entspricht die hier verwendete Modelltheorie der Philosophie, die den in der Quantenchemie weit verbreiteten semiempirischen LCAO-MO-Methoden /27/ zugrunde liegt.

Im Fall mehrerer Adniveaus gilt für den effektiven Einteilchenoperator F^s der Spinrichtung s des separierten Adteilchens:

$$F^S_{\text{Adteilchen}} = \sum_{is} E_{\text{Ais}} n_{\text{Ais}} + \sum_{ijs} (ii,jj) n_{\text{Aj-s}} n_{\text{Ais}} \\ + \sum_{ijs} [(ii,jj) - (ij,ji)] n_{\text{Ajs}} n_{\text{Ais}} \\ \text{-----}(2.18).$$

Die Besetzungszahloperatoren beziehen sich auf die Einelektronen-Eigenfunktionen ("HF-Basis"). In dieser Basis läßt sich der Einteilchen-Operator am bequemsten darstellen; Hoppingterme zwischen verschiedenen Basiszuständen treten nicht auf. Es wird angenommen, daß bei Annäherung an die Oberfläche diese Matricelemente (Hoppingterme zwischen den HF-Zuständen des Adteilchens) weiterhin vernachlässigbar klein bleiben. Auf Grund der Orthogonalität der HF-Zustände ist dies eine gute Näherung, solange das zusätzliche effektive Potential der Oberfläche keine zu großen örtlichen Variationen aufweist.

Alle Parameter wie Rumpfergien E_{Ais} , Coulomb- und Austauschintegrale werden so festgelegt, daß sich für alle betrachteten Konfigurationen gute Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten ergeben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Heliumatomen verschiedener Konfigurationen mit einer Metalloberfläche. Dabei werden im allgemeinen

folgende Atomorbitale verwendet /28/.

$$|\text{He } 1s\rangle = |A1\rangle = 1,5958e^{-2r}$$

$$|\text{He } 2s\rangle = 0,1005re^{-0,61r} - 0,2949e^{-1,57r}$$

----- (2.19).

In der Tabelle T2.3 werden die Parameter für das Heliumatom angegeben und die daraus resultierenden Gesamtenergien und Ionisationspotentiale mit spektroskopischen Daten verglichen. Um mit dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Modelloperator (zu Vergleichszwecken) das angeregte Heliumatom und den ionischen Zustand zu rechnen, wurde eine zweite Parameterisierung des 2s-Zustands gewählt, die von einem effektiven, einfach positiven Kernpotential ausgeht. Die Energie dieses 2s-Niveaus wurde als Mittelung der Ionisationspotentiale des Triplett- und des Singulettzustands angesetzt.

T2.3

Parameterisierung des Heliumatoms

(Energie-Einheit: eV)

$$E_{A1}^{\circ} = -54,44$$

$$E_{A2}^{\circ} = -12,47$$

$$u_{11}^{\circ} = (11,11) = 29,88$$

$$u_{12}^{\circ} = (11,22) = 8,5$$

$$u_{22}^{\circ} = (22,22) = 4,3$$

$$J_{12} = (12,21) = 0,8$$

Vergleich der Gesamtenergien

Konfiguration	Berechnung aus obigen Parametersatz	spektroskopisch/33/
$1s^2$	-79,000	-79,003
$1s\uparrow 2s\downarrow$	-58,41	-58,387
$1s\uparrow 2s\uparrow$	-59,21	-59,183
$1s2s^2$	-58,88	-59,663

T2.3 (Fortsetzung)

Vergleich der Ionisationspotentiale

Konfiguration	Berechnung aus obigen Parametersatz	spektroskopisch/33/
$1s^2$,1.Ionisations- potential	24,56	24,587
$1s^2$,2.Ionisations- potential	54,416	54,44
$1s\ 2s$,1.Ionisations- potential	4,770	4,768
$1s\ 2s$,1.Ionisations- potential	3.970	3,972

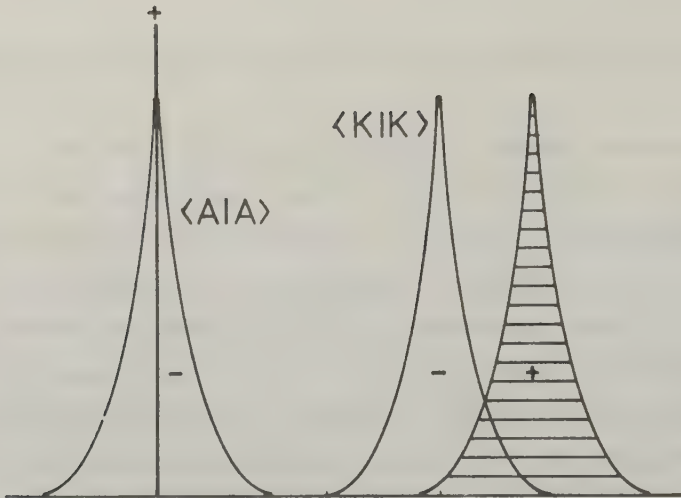
Parameterisierung des effektiven 2s-Niveaus

$$E_A^{\circ} = -4,40 \quad ; \quad u_A^{\circ} = 4,30$$

2.2.3 Die Wechselwirkung des Adteilchens mit der Oberfläche

Bei Annäherung des Adteilchens an die Metalloberfläche erfahren die Elektronen der Adniveaus eine zusätzliche Anziehung ($\langle A | -1/R_M | A \rangle$) durch das noch genauer zu definierende effektive Metallpotential $-1/R_M$, und die Metallelektronen ihrerseits eine Attraktion ($\langle k | -1/R_A | l \rangle$) durch das Potential des Atomrumpfs. Zusätzlich stoßen sich die Atomrümpfe des Adteilchens und des Metalls (Jellium) voneinander ab ($1/|R_A - R_M|$). Außerdem kommt es zu Elektronenübergängen, hervorgerufen durch Einteilchenterme (z.B. $\langle A | -\nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | k \rangle$) und durch Elektron-Elektron Wechselwirkung (siehe Abschnitt 2.2).

Die dem Modell zu Grunde liegende Idee ist nun, einander gegenwirkende Terme verschiedenen Vorzeichens gegeneinander aufzurechnen, sodaß nur Nettoüberschüsse explizit in das Modell eingehen. Eine Abschätzung der verschiedenen Beiträge wurde von Doyen /12/ an Hand eines Oberflächenmoleküls gemacht. Das Modellsystem besteht dabei aus zwei Slater-1s-Orbitalen (ihre Ausdehnung entspricht einem Wasserstoffzustand) für die Ad- bzw. Metallzustände, einem einfach positiv geladenem Kern und einer positiven Hintergrundladung, die ebenfalls gemäß eines Slater-1s-Orbitals verteilt ist:



F2.7 Ladungsverteilung eines einfachen Oberflächenmoleküls
/12/.

Mit Hilfe dieses einfachen Modells für die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene unsymmetrische Ladungsverteilung der Oberfläche ergibt sich:

- a) $(AA, KK) + \langle A | -1/R_M | A \rangle \propto |\langle A | K \rangle|^2;$
- b) $(AA, KK) + \langle K | -1/R_A | K \rangle \approx 0;$
- c) $1/|R_A - R_M| + \langle K | -1/R_A | K \rangle \approx 0.$

----- (2.20) .

Anschaulich bedeutet dies:

- 1) Die Abstoßung der Adelektronen durch die sich vor der

Oberfläche befindenden Metallelektronen überwiegt die entsprechende Anziehung durch den weiter entfernten positiven Hintergrund.

2) Für die Metallelektronen sind die stark lokalisierten Elektronen des Adteilchens ungefähr ebenso weit entfernt wie der positive Kern, sodaß sich Anziehung und Abstoßung gegeneinander aufheben.

3) $1/|R_A - R_M|$ symbolisiert die Repulsion des Adsorbatkerns von dem vom adsorbatprojizierten Metallzustand $|K\rangle$ kompensierten Teil des positiven Jellium-Hintergrundes. Diese Repulsion wird ungefähr kompensiert von der Attraktion $-1/R_A$ des Metallelektrons durch den Adsorbatkern.

Dieses qualitative Bild wird nun in folgender Weise auf den Modelloperator übertragen:

1) Für große Abstände (definiert durch vernachlässigbar kleinen Überlapp $S_A^2 = \int |\langle A|K\rangle|^2$ zwischen Metall und Adteilchen) wird gemäß Gleichung 2.20 eine Kompensation aller obigen Größen angenommen. Dies bedeutet, daß alle Terme als Funktion des Überlapps angesetzt werden. Als langreichweitiger Effekt wird lediglich die Bildkraft eingeführt, die durch das oben beschriebene Oberflächenmolekül nicht erfaßt wird.

Für große Abstände kann sie durch Anregung von Plasmonen beschrieben werden. Modellrechnungen dieses Typs zeigen, daß der Einfluß der Bildkraft durch Renormalisierung von Rumpfenenergien und Repulsionsintegralen beschrieben werden kann /29/. In der vorliegenden Arbeit geschieht dies unter Verwendung des in Abschnitt 2.2.1 diskutierten Potentials V_{im} . Dieses bezieht sich jedoch auf Punktladungen. In unserem Fall müssen unter anderem jedoch Bildkräfte von ausgedehnten Ladungswolken beschrieben werden. Dazu wird ein weiterer Parameter r_{A0} eingeführt, der dieser Situation qualitativ Rechnung tragen soll:

$$V_{im} = Q^2/4(z - r_{im} - r_{A0}) \quad \text{-----}(2.21)$$

Wie später ersichtlich wird, ist der Einfluß der Renormalisierung für das 2s-Niveau am größten. Daher wird der Parameter an Hand des 2s-Zustands für den Abstand $z = 0$ angenähert. In diesem Fall hat die Spiegelebene für eine punktförmige Ladung den Abstand z_{im} , ihre Bildladung ist $2z_{im}$ entfernt. Bei festgehaltener Spiegelebene wird nun die Punktladung durch eine dem 2s-Niveau entsprechende Ladungsverteilung ersetzt. Aus der Attraktion zwischen dem 2s und seiner $2z_{im}$ entfernten positiven Bildladung (diese hat die selbe Struktur) kann die Größe r_{A0} ermittelt werden. Sie wird für alle Abstände und Konfigurationen beibehalten. Es gilt:

$$r_{A0} = 3,60 \text{ au} \quad \text{-----}(2.22).$$

Um den Einfluß der Bildkraft auf die Rumpfennergien abzuschätzen, betrachten wir einen He-Kern und ein Elektron im Abstand z von der Spiegelebene. Da die negative Spiegelladung des Kerns für das Elektron einer statischen Ladung entspricht, gilt für die Änderung der Rumpfennergie:

$$\Delta E_A = -e^2/4z + 2e^2/2z = 3(e^2/4z) = 3V_{im} \quad \text{-----}(2.23).$$

Insgesamt überwiegt die Abstoßung des Elektrons durch die Spiegelladung des Kerns. Wenn nun ein weiteres Elektron in die Nähe des Kerns gebracht wird, entsteht eine zusätzliche positive Bildladung im Metall. Diese führt zu einer energetischen Absenkung. Da das Bild des neu zugekommenen Elektrons auf das betrachtete wiederum wie eine statische Ladung wirkt, erhält man einen Energiegewinn von $e^2/2z = 2V_{im}$. Dieser wird durch eine Verringerung des Repulsionsintegrals u_{ij} zwischen den beiden Elektronen i und j beschrieben. Somit ergibt sich für einen Kern der Ladung $2e$:

$$\begin{aligned} E_{Ai} &= E_{Ai}^0 + 3V_{im} \\ u_{ij} &= u_{ij}^0 - 2V_{im} \end{aligned} \quad \text{-----}(2.24)$$

und analog für einen einfach positiven Kern:

$$\begin{aligned} E_{Ai} &= E_{Ai}^0 + V_{im} \\ u_{ij} &= u_{ij}^0 - 2V_{im} \end{aligned} \quad \text{-----}(2.25).$$

Zur Berechnung der Gesamtenergie muß das Bildkraftpotential des Kerns $-(Ze)^2 V_{im}$ zuaddiert werden. Auf diese Weise erhält man für alle Konfigurationen des Heliums das gewünschte Verhalten:

Konfiguration	Gesamtenergie	1. Ionisationspotential
1s	$E(1s) - V_{im}$	$IP - 3V_{im}$
1s ²	$E(1s^2)$	$IP - V_{im}$
1s ² 2s	$E(1s^2 2s) - V_{im}$	$IP + V_{im}$

Nachdem ionische Konfigurationen durch die Bildkraft energetisch stabilisiert werden, verringern sich die Ionisationspotentiale des Neutralen, während seine Elektronenaffinität größer wird.

2) Im Überlappbereich (typischerweise für Abstände $z < 10$ au) wird die Repulsion zwischen Ad- und Metallelekttronen (AA,kl) proportional zum Überlapp $\langle k|A \rangle \langle A|l \rangle$ angesetzt. Gemäß Gleichung (2.20a) wird dadurch der Term $\langle A| -1/R_M |A \rangle$ gegen die Abstoßung verrechnet, also implizit berücksichtigt. Dieser Term enthält u. a. den Einfluß des Dipolpotentials v_d auf die Adelekttronen. Daraus folgt, daß der Einfluß der Dipolschicht auf den Adsorbat-Kern Zv_d explizit mit-

genommen werden muß. Dieser Beitrag ist in der Relation 2.20c nicht berücksichtigt.

3) Aus Gleichung (2.20b) folgt unmittelbar, daß die Anziehung der Metallelektronen durch das Potential des Adkerns betragsmäßig der Repulsion (AA,kl) entspricht. Demgemäß gilt unter Verwendung der später angeführten Parameterisierung der Repulsionsintegrale (Gleichung 2.33):

$$\langle k | -1/R_A | l \rangle = -U \langle k | A \rangle \langle A | l \rangle ; \quad U = (AA, AA) \quad \text{-----}(2.26).$$

Dieses Potential entspricht dem in der Quantenchemie von Goeppert-Mayer und Sklar /27/ eingeführten Ansatz und wird daher zukünftig als GMS-Potential bezeichnet.

4) Die oben angeführte Attraktion der Metallelektronen durch das Kernpotential (GMS-Potential) wird größtenteils aufgehoben durch die Abstoßung des Kerns durch die positive Hintergrundladung (2.20c). Also gilt:

$$1/|R_A - R_M| = U \sum_K^{E_F} |\langle A | K \rangle|^2 \quad \text{-----}(2.27).$$

Dabei läßt man sich von dem Gedanken leiten, daß in grober Näherung die positive Ladungsdichte des Jelliums derjenigen

elektronischen Ladungsdichte entspricht, die sich durch Summation aller besetzten Zustände (gewichtet mit ihrem Überlappquadrat) ergibt. (Im hypothetischen Fall einer vollständigen Besetzung aller im Hamiltonoperator berücksichtigten Metallzustände heben sich die Potentiale $1/|R_A - R_M|$ und GMS gegeneinander auf.)

5) Die Elektron-Elektron Abstoßung auf dem Adteilchen $(AA, AA) = U$ wird auf Grund des stark lokalisierten Charakters des Adzustands $|A\rangle$ explizit berücksichtigt. Dies muß aber auch bedeuten, daß Metallelektronen innerhalb desselben Volumens (beschrieben durch das Orbital $|A\rangle$) eine entsprechende Repulsion erfahren. Dies kann durch eine Parameterisierung erreicht werden, die z.B. die Repulsion zwischen Metallelektronen (kl, mn) als Funktion ihres Überlapps $\langle A|k\rangle\langle A|l\rangle$ u.s.w. erfaßt. Im Fall der Vollständigkeit der Metallfunktionen muß gelten:

$$\sum_{k,l} \langle A|k\rangle\langle l|A\rangle \sum_{m,n} \langle A|m\rangle\langle n|A\rangle (kl, mn) = (AA, AA) = U$$

----- (2.28).

Es werden nun Näherungen vorgestellt, die den oben diskutierten Forderungen 1) bis 5) genügen. Außerdem können Regeln aufgestellt werden, nach denen diese Parameterisierungen allgemein durchzuführen sind. Diese Regeln spielen im Modell eine zentrale Rolle und werden im Kapitel 3 zur

Ermittlung des Übergangsoperators verwendet.

Als Ausgangspunkt dient die von Mulliken /27/ eingeführte Näherung für Zweiteilchenintegrale:

$$(ij,kl) = 1/4 \langle i|j \rangle \langle k|l \rangle [(ii,kk) + (ii,ll) + (jj,kk) + (jj,ll)]$$

----- (2.29).

Da dies für lokalisierte Orbitale vernünftige Näherungen ergibt, werden die delokalisierten Metallzustände $|k\rangle$ in Wannierfunktionen $|m\rangle$ transformiert, die am Gitterplatz $\underline{m}$ lokalisiert sind:

$$|m\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\underline{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{m}} |k\rangle;$$

$$|k\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\underline{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{m}} |m\rangle$$

----- (2.30).

Dieses Verfahren wird jedoch in den Fällen nicht angewendet, bei denen auf Grund der Orthogonalität der Wannierfunktionen ein Überlappfaktor Null werden würde. In diesen Fällen verwendet man folgende Expansionen:

$$|k\rangle = |A\rangle \langle A|k\rangle + |\text{orthogonales Komplement}\rangle;$$

$$|m\rangle = |A\rangle \langle A|m\rangle + |\text{orthogonales Komplement}\rangle$$

----- (2.31).

Bei Umformungen ergibt sich oft der Ausdruck $|\langle A|m\rangle|^2$.

Dieser wird folgendermaßen angenähert:

$$\begin{aligned}
 |\langle A|m\rangle|^2 &= 1/N \sum_{k,l} e^{i(k-l)m} \langle A|k\rangle \langle l|A\rangle \\
 &\approx \overline{1/N |\langle A|k\rangle|^2} \sum_k e^{ikm} \sum_l e^{-ilm} \\
 &= N \overline{|\langle A|k\rangle|^2} \quad \text{für } m = 0 ; \\
 N \overline{|\langle A|k\rangle|^2} &= \sum_k |\langle A|k\rangle|^2 = S_A^2
 \end{aligned}$$

----- (2.32).

Wobei $\overline{|\langle A|k\rangle|^2}$ ein gemitteltetes Betragsquadrat darstellen soll. Als Resultat ergibt sich mit $(AA, AA) = U$:

$$\begin{aligned}
 (AA, Ak) &= U/2 \langle A|k\rangle (1 + S_A^2); \\
 (Ak, Al) &= U/4 \langle A|k\rangle \langle A|l\rangle (1 + S_A^2)^2; \\
 (AA, kl) &= U \langle A|l\rangle \langle k|A\rangle ; \\
 (Ak, ll') &= U/2 (1 + S_A^2) \langle A|k\rangle \langle l|A\rangle \langle A|l'\rangle ; \\
 (kk', ll') &= U \langle k|A\rangle \langle A|k'\rangle \langle l|A\rangle \langle A|l'\rangle .
 \end{aligned}$$

----- (2.33).

Alle nichtdiagonalen Einteilchenterme werden nach Wolfsberg-Helmholz /27/ durch Diagonalterme beschrieben:

$$\langle A | -\nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | k \rangle$$

$$= 1/2 \langle A | k \rangle [\langle A | -\nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | A \rangle + \langle k | -\nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | k \rangle]$$

$$= 1/2 \langle A | k \rangle [E_A + \epsilon_k^0 - U \sum_1 | \langle A | 1 \rangle |^2]$$

----- (2.34).

Der in der Wolfsberg-Helmholz-Näherung üblicherweise auftretende Proportionalitätsfaktor wurde hierbei gleich eins gesetzt.

Mit den Näherungen (2.33) sind die meisten Matrixelemente der Gleichung (2.5) für Elektronen parallelen Spins gleich Null:

$$(A_k, l_m) - (A_m, l_k) = 0;$$

$$(k_l, m_n) - (k_n, m_l) = 0$$

Lediglich ein Satz von Termen bleibt erhalten:

$$(A_A, k_l) - (A_l, k_A) = U \langle A | 1 \rangle \langle k | A \rangle [1 - 1/4 (1 + S_A^2)^2].$$

Diese Terme werden in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Für große Überlappquadrate geht er gegen Null im Gegensatz

zu Integralen antiparallelen Spins, die gegen (AA,AA) gehen. Auf Grund des Pauli-Prinzips und der Möglichkeit der Elektronen sich im Metall frei zu bewegen, ist also die Abstoßung spinparalleler Elektronen sehr klein. Dies gilt jedoch nicht für Modelle mit mehreren Adniveaus, wie z.B. der ESEO. Wie im Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, tritt in diesen Fällen eine Verminderung des Repulsionsintegrals durch das entsprechende Austauschintegral ein.

Unter Verwendung aller Näherungen gilt nun für den Hamiltonoperator im Fall eines Adorbitals:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_s E_{As} + U n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} + \sum_{k,s} \epsilon_k^0 n_{ks} \\
 & - N_A U \sum_{k,l,s} \langle A|1\rangle \langle k|A\rangle a_{ks}^+ a_{1s} \\
 & + \sum_{k,s} [E_A + \epsilon_k^0 - N_A U \sum_l |\langle A|1\rangle|^2] \times \\
 & \quad (\langle A|k\rangle a_{As}^+ a_{ks} + \langle k|A\rangle a_{ks}^+ a_{As}) \\
 & + U/2 (1+S_A^2) \sum_{k,s} n_{As} (\langle A|k\rangle a_{A-s}^+ a_{k-s} + \\
 & \quad \langle k|A\rangle a_{k-s}^+ a_{A-s}) \\
 & + U \sum_{k,l,s} \langle A|1\rangle \langle k|A\rangle n_{As} a_{k-s}^+ a_{1-s}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + U/2 (1+S_A^2) \sum_{k,l,m,s} \langle l|A\rangle \langle A|m\rangle a_{l-s}^+ a_{m-s} \\
 & \quad \times (\langle A|k\rangle a_{As}^+ a_{ks} + \langle k|A\rangle a_{ks}^+ a_{As}) \\
 & + U \sum_{k,l,m,n} \langle k|A\rangle \langle A|n\rangle \langle l|A\rangle \langle A|m\rangle a_{k\uparrow}^+ a_{n\uparrow} a_{l\downarrow}^+ a_{m\downarrow} \\
 & + U/4 (1+S_A^2)^2 \sum_{k,l} (\langle A|k\rangle a_{A\uparrow}^+ a_{k\uparrow} + \langle k|A\rangle a_{k\uparrow}^+ a_{A\uparrow}) \\
 & \quad \times (\langle A|l\rangle a_{A\downarrow}^+ a_{l\downarrow} + \langle l|A\rangle a_{l\downarrow}^+ a_{A\downarrow}) \\
 & + Zv_d + 1/|R_A - R_M| - Z^2 v_{im}
 \end{aligned}$$

----- (2.35).

N_A ist dabei eine Schaltvariable. Im Normalfall gilt $N_A = 1$. Falls man an der Wechselwirkung eines asymptotisch leeren Niveaus (Affinitätsniveau) einer an sich schon elektroneutralen Konfiguration interessiert ist, kann durch die Wahl $N_A = 0$ das GMS-Potential abgeschaltet werden. Man nimmt in diesem Fall an, daß auf Grund der Elektroneutralität des "Rumpfes" keine Anziehung auf die Metallelektronen auftritt. In diesem Fall muß natürlich die Kern-Jellium-Abstoßung $1/|R_A - R_M|$ ebenfalls gleich Null gesetzt werden. Diese spezielle Variante des Operators wird vor allem zu Vergleichszwecken mit dem später diskutierten effektiven selbstkonsistenten Einelektronenoperator verwendet.

2.2.4 Diskretisierung der Metallzustände und Konstruktion des Oberflächenmoleküls

Der Hamiltonoperator ist in der Form (2.35) noch nicht numerisch handhabbar, da Summationen über ein Kontinuum von Metallzuständen auftreten. Zuerst wollen wir uns mit dem d-Band beschäftigen, das, gemäß den anfänglich gemachten Näherungen, aus energetisch entarteten, nicht miteinander koppelnden d-Zuständen bestehen soll. Man konstruiert nun aus den zueinander orthogonalen d-Zuständen $|k\rangle$ eine Linearkombination $|K1\rangle$ so, daß ihr Überlapp $\langle A|K1\rangle$ den gesamten Überlapp des Metallbands enthält. Die restlichen $N-1$ Funktionen $|Ki\rangle$ werden nach Schmidt zu $|A\rangle$ und $|K1\rangle$ orthogonalisiert. Sie koppeln an den lokalen Zustand $|A\rangle$ (auf Grund der Überlappabhängigkeit aller Hopping-Matrixelemente) nicht mehr an und werden daher für das Problem irrelevant.

$$|K1\rangle = 1/S_A \sum_{k \text{ d-Band}} \langle k|A\rangle |k\rangle$$

$$\langle A|K1\rangle = S_A \quad ; \quad S_A^2 = \sum |\langle A|k\rangle|^2$$

----- (2.36) .

Die Transformation ist in der Literatur /12/ beschrieben und führt zu folgenden Beziehungen zwischen den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der alten und neuen Basis:

$$\hat{a}_{K1s}^+ = \hat{a}_{Ks}^+ = 1/S_A \sum \langle k|A \rangle a_{ks}^+ ;$$

$$\hat{a}_{K1s} = \hat{a}_{Ks} = 1/S_A \sum \langle A|k \rangle a_{ks} ;$$

$$\hat{n}_{K1s} = \hat{n}_{Ks} = 1/S_A^2 \sum \langle A|1 \rangle \langle k|A \rangle a_{ks}^+ a_{1s} ;$$

$$\sum \hat{n}_{K1s} = \sum n_{ks}$$

----- (2.37) .

Wobei die mit ^ gekennzeichneten Operatoren sich auf die neue Basis beziehen. Die Summationen erstrecken sich über alle Zustände des betrachteten Bandes. Auf Grund dieser Transformation ist es also möglich, den ganzen Satz von Metallfunktionen durch ein lokalisiertes, effektives Metallniveau zu ersetzen. Dies ist im Nachhinein eine Rechtfertigung für den im Abschnitt 2.2.3 gemachten Ansatz eines Oberflächenmoleküls. Im Fall eines entarteten Bandes zueinander orthogonaler Zustände ist dieses Vorgehen exakt.

Bezüglich des s-Bandes geht man analog vor. Man teilt das Band in schmale Teilbänder K und isoliert dann innerhalb jedes Teilbandes gemäß Gleichung 2.36 den adsorbatprojizierten Zustand $|K\rangle$. Also gilt mit $(\sum_{k \in K} |\langle A|k \rangle|^2)^{1/2} = \langle A|K \rangle = \langle K|A \rangle$

zum Beispiel:

$$\begin{aligned}
 & U \sum_{k,l} \langle A|l\rangle \langle k|A\rangle n_{As} a_{k-s}^\dagger a_{l-s} \\
 &= U \sum_s n_{As} \sum_k \langle k|A\rangle a_{k-s}^\dagger \cdot \sum_l \langle A|l\rangle a_{l-s} \\
 &= U \sum_s n_{As} \sum_K \sum_{k \in K} \langle k|A\rangle a_{k-s}^\dagger \cdot \sum_L \sum_{l \in L} \langle A|l\rangle a_{l-s} \\
 &= U \sum_{s,K,L} n_{As} \langle K|A\rangle \hat{a}_{K-s}^\dagger \cdot \langle A|L\rangle \hat{a}_{L-s}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \sum_k \epsilon_k^0 n_k &\approx \sum_K \epsilon_K^0 \sum_{k \in K} n_k \\
 &= \sum_K \epsilon_K^0 (\hat{n}_{K1} + \sum_{i \neq 1} \hat{n}_{Ki})
 \end{aligned}$$

wobei die restlichen Zustände $|Ki\rangle$ lediglich einen konstanten Beitrag zur Gesamtenergie liefern und durch entsprechende Definition des Energienullpunkts weggelassen werden können. Durch analoge Behandlung aller Terme des Operators erhalten wir abschließend:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_s E_A n_{As} + U n_{A^\dagger} n_{A^\dagger} + \sum_{K,s} \epsilon_K^0 \hat{n}_{Ks} \\
 &\quad - N_A U \sum_{K,L,s} \langle A|L\rangle \langle A|K\rangle \hat{a}_{Ks}^\dagger \hat{a}_{Ls} \\
 &\quad + \sum_{K,s} (E_A + \epsilon_K^0 - N_A U s_A^2) (a_{As} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks} + a_{As}) \langle A|K\rangle
 \end{aligned}$$

$$+ U/2 (1+S_A^2) \sum_{K,s} n_{As} \langle A|K \rangle (a_{A-s} + \hat{a}_{K-s} + \hat{a}_{K-s} + a_{A-s})$$

$$+ U \sum_{K,L,s} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle n_{As} \hat{a}_{K-s} + \hat{a}_{L-s}$$

$$+ U/2 (1+S_A^2) \sum_{K,L,M,s} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \langle A|M \rangle (a_{As} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks} + a_{As}) \hat{a}_{L-s} + \hat{a}_{M-s}$$

$$+ U/4 (1+S_A^2) \sum_{K,L} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle (a_{A\uparrow} + \hat{a}_{K\uparrow}$$

$$+ \hat{a}_{K\uparrow} + a_{A\uparrow}) (a_{A\downarrow} + \hat{a}_{L\downarrow} + \hat{a}_{L\downarrow} + a_{A\downarrow})$$

$$+ U \sum_{K,L,M,N} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \langle A|M \rangle \langle A|N \rangle \hat{a}_{K\uparrow} + \hat{a}_{N\uparrow} \hat{a}_{L\downarrow} + \hat{a}_{N\downarrow}$$

$$+ z v_d - z^2 v_{im} + 1/|R_A - R_M| ;$$

$$\text{mit } S_A^2 = \sum |\langle A|K \rangle|^2 ; \langle A|K \rangle \text{ reell}$$

----- (2.38).

Es bleibt zu untersuchen, wie schnell physikalisch relevante Größen (wie zum Beispiele die Gesamtenergie) mit wachsender Anzahl diskretisierter Metallniveaus $|K\rangle$ konvergieren. Rechnungen von Doyen /30/ haben ergeben, daß in der Regel eine Diskretisierung von ca. einem Zustand pro Elektronenvolt Bandbreite ausreichend ist. Die anfänglich gemachte Näherung, das d-Band durch ein einziges lokales Metallniveau zu beschreiben, erhält dadurch weitere Unterstützung.

2.3 Die UHF-Lösung des Modelloperators und der effektive, selbstkonsistente Eielektronenoperator ESEO

2.3.1 Die unrestricted Hartree-Fock-Lösung des Modells mit einem Adorbital

Der im Kapitel 2.2.4 diskutierte Operator kann für ein einziges entartetes Metallband exakt gelöst werden /12/. In diesem Fall entspricht die UHF-Lösung der exakten und wird durch Löwdin-Orthogonalisierung gewonnen. Im allgemeinen Fall mehrerer Metallbänder wird der Operator im UHF-Schema behandelt. Ein Vergleich dieser Lösung mit einer Exakten ist für realistische Systeme bisher noch nicht erfolgt. Eine exakte Lösung im Rahmen einer CI-Rechnung wird allerdings nur für eine sehr begrenzte Anzahl von diskretisierten Metallzuständen erhältlich sein.

Es wird nun der Fockoperator F^S definiert, der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung approximativ enthält. Er ergibt sich aus dem Modelloperator indem man die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der entgegengesetzten Spinrichtung -s ersetzt durch ihre jeweiligen Erwartungswerte $\langle a_{i-s}^+ a_{j-s} \rangle$:

$$F^S = \epsilon_A n_{As} + U n_{A-s} n_{As} + \sum_K \epsilon_K^0 \hat{n}_{Ks}$$

$$\begin{aligned}
 & - N_A U \sum_{K,L} \langle A|K\rangle \langle A|L\rangle \hat{a}_{KS}^+ \hat{a}_{LS} \\
 & + \sum_K (E_A + \epsilon_K^0 - N_A U S_A^2) \langle A|K\rangle (a_{As} + \hat{a}_{KS}^+ + \hat{a}_{KS} + a_{As}) \\
 & + U/2 (1 + S_A^2) \sum_K [n_{As} \langle A|K\rangle (\langle a_{A-s} + \hat{a}_{K-s}^+ + \hat{a}_{K-s} + a_{A-s} \rangle \\
 & \quad + \langle \hat{a}_{K-s}^+ a_{A-s} \rangle) \\
 & \quad + \langle A|K\rangle \langle n_{A-s} \rangle (a_{As} + \hat{a}_{KS}^+ + \hat{a}_{KS} + a_{As})] \\
 & + U \sum_{K,L} \langle A|K\rangle \langle A|L\rangle (n_{As} \langle \hat{a}_{K-s}^+ \hat{a}_{L-s} \rangle + \langle n_{A-s} \rangle \hat{a}_{K-s}^+ \hat{a}_{L-s}) \\
 & + U/2 (1 + S_A^2) \sum_{K,L,M} \langle A|K\rangle \langle A|L\rangle \langle A|M\rangle \times \\
 & \quad [(a_{As} + \hat{a}_{KS}^+ + \hat{a}_{KS} + a_{As}) \langle a_{L-s} + a_{M-s} \rangle \\
 & \quad + (\langle a_{A-s} + \hat{a}_{K-s}^+ + \hat{a}_{K-s} + a_{A-s} \rangle) \hat{a}_{Ls}^+ \hat{a}_{Ms}] \\
 & + U/4 (1 + S_A^2)^2 \sum_{K,L} \langle A|K\rangle \langle A|L\rangle (a_{As} + \hat{a}_{KS}^+ + \hat{a}_{KS} + a_{As}) \\
 & \quad (\langle a_{A-s} + \hat{a}_{L-s}^+ + \hat{a}_{L-s} + a_{A-s} \rangle) \\
 & + U \sum_{K,L,M,N} \langle A|K\rangle \langle A|L\rangle \langle A|M\rangle \langle A|N\rangle \hat{a}_{KS}^+ \hat{a}_{Ns} + \hat{a}_{L-s}^+ \hat{a}_{M-s}^+ \\
 & \hspace{15em} \text{-----} (2.39).
 \end{aligned}$$

Da die obigen Erwartungswerte $\langle a_{is}^+ a_{js} \rangle$ von der Wellenfunktion abhängen, muß das Problem in iterativer Weise gelöst werden. Unter Verwendung eines determinanten-förmigen Ansatzes

von Einteilchenfunktionen $|\mu s\rangle$ erhält man mit dem obigen Fockoperator eine Matrix, nach deren Diagonalisierung (Pseudo-Eigenwert-Problem) sich neue Einteilchenfunktionen (UHF-Orbitale oder Chemisorptionsorbitale) mit dazugehörigen Einteilchenenergien ϵ_μ (Orbital-Energien) ergeben. Die Einteilchenfunktionen $|\mu s\rangle$ werden als Linearkombination der im Hamiltonoperator verwendeten Basis $|i\rangle$ angesetzt (LCAO-MO Ansatz);

$$|\mu s\rangle = \sum_i c_{i\mu}^s |i\rangle \quad \text{-----}(2.40).$$

Die Erwartungswerte sind gegeben durch:

$$\begin{array}{c} \text{besetzt} \\ \langle a_{is}^+ a_{js} \rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu}^s c_{j\mu}^s \end{array} \quad \text{-----}(2.41).$$

Wobei sich die Koeffizienten aus der Matrix $\underline{C}$ (der Eigenvektoren) ergeben, die die HF-Matrix diagonalisiert. Die Summation erstreckt sich dabei über alle besetzten HF-Zustände, das bedeutet bis zum Fermi-niveau. Bei der Berechnung von angeregten Zuständen und Ionen werden in der vorliegenden Arbeit die freizuhaltenden Chemisorptionsorbitale nach jeder Iteration durch Mulliken Analyse aufgesucht und bei allen auftretenden Summationen nicht berücksichtigt. Mit den so ermittelten Erwartungswerten geht man sodann erneut in den Fock-Operator und iteriert so lange, bis die

Gesamtenergie stationär bleibt. Diese ergibt sich aus der Summe der Orbital-Energien aller besetzten Zustände von der die gesamte Elektron-Elektron Repulsion abgezogen wird:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ges}} = & \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} - U \langle n_{A\uparrow} \rangle \langle n_{A\downarrow} \rangle \\
 & - U/2 (1+S_A^2) \sum_{K,S} \langle A|K \rangle \langle n_{AS} \rangle (\langle a_{A-S}^{\dagger} \hat{a}_{K-S} \rangle \\
 & \quad + \hat{a}_{K-S}^{\dagger} a_{A-S} \rangle) \\
 & - U \sum_{K,L,S} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \langle n_{AS} \rangle (\langle \hat{a}_{K-S}^{\dagger} \hat{a}_{L-S} \rangle \\
 & \quad + \hat{a}_{L-S}^{\dagger} a_{K-S} \rangle) \\
 & - U/2 (1+S_A^2) \sum_{K,L,M} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \langle A|M \rangle \times \\
 & \quad (\langle a_{AS}^{\dagger} \hat{a}_{KS} \rangle + \langle \hat{a}_{KS}^{\dagger} a_{AS} \rangle) (\langle \hat{a}_{L-S}^{\dagger} \hat{a}_{M-S} \rangle \\
 & \quad + \hat{a}_{M-S}^{\dagger} a_{L-S} \rangle) \\
 & - U/4 (1+S_A^2)^2 \sum_{K,L} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \times \\
 & \quad (\langle a_{A\uparrow}^{\dagger} a_{K\uparrow} \rangle + \langle \hat{a}_{K\uparrow}^{\dagger} a_{A\uparrow} \rangle) \times \\
 & \quad (\langle a_{A\downarrow}^{\dagger} \hat{a}_{L\downarrow} \rangle + \langle \hat{a}_{L\downarrow}^{\dagger} a_{A\downarrow} \rangle) \\
 & - U \sum_{K,L,M,N} \langle A|K \rangle \langle A|L \rangle \langle A|M \rangle \langle A|N \rangle \times \\
 & \quad \langle \hat{a}_{K\uparrow}^{\dagger} a_{N\uparrow} \rangle \langle \hat{a}_{L\downarrow}^{\dagger} a_{M\downarrow} \rangle \\
 & + Z v_d + 1/|R_A - R_M| - Z^2 v_{\text{im}}
 \end{aligned}$$

----- (2.42) .

2.3.2 Der effektive, selbstkonsistente Eielektronen- Operator (ESEO) für den Fall mehrerer Adorbitale

Eine semiempirische Näherung des Fock-Operators (Abschnitt 2.3.1) wurde von Doyen eingeführt, um in einem ersten Zugriff die Wechselwirkung komplizierterer Adsysteme mit Metalloberflächen zu beschreiben. Der Ausgangspunkt ist der Anderson-Operator in seiner UHF-Form /31/. In diesem ist lediglich die Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf dem lokalisierten Niveau von der jeweiligen Besetzung abhängig, nicht jedoch die Hoppingmatrixelemente zwischen dem lokalen Zustand und dem Kontinuum.

Nehmen wir als Beispiel die Chemisorption von Wasserstoff und nehmen wir zusätzlich an, daß das HF-1s-Niveau der Spinrichtung $\uparrow$ besetzt sei, während das Niveau entgegengesetzten Spins $\downarrow$ leer bleibt. Die Besetzungen $\langle n_{1s\uparrow} \rangle$ und $\langle n_{1s\downarrow} \rangle$ unterscheiden sich deshalb stark ($\langle n_{1s\uparrow} \rangle \approx 1$; $\langle n_{1s\downarrow} \rangle \ll \langle n_{1s\uparrow} \rangle$) und führen dazu, daß Elektronen des Spins $\uparrow$ eine um ca. U_{1s} verminderte Attraktion E_{1s} des Kerns erfahren. Dies sollte sich ebenfalls durch eine Verkleinerung des entsprechenden Hoppingmatrixelements V_{1sK} bemerkbar machen:

$$\begin{aligned} & \langle 1s | K \rangle (E_{AS} + \epsilon_K^0) / 2 + \\ & \langle 1s | K \rangle (E_{AS} + U_{1s} \langle n_{AS} \rangle + \epsilon_K^0) / 2 \end{aligned}$$

Die Hoppingmatrixelemente werden also ebenfalls besetzungszahlabhängig gewählt, indem man die Rumpfennergien (auf dem Adteilchen) ersetzt durch ihre HF-Energien (die die jeweilige Abschirmung durch andere Elektronen erfassen). Für Systeme mit N_A Adzuständen des Spins s $|Ais\rangle$ gilt also:

$$\begin{aligned}
 F_{ESEO}^s &= \sum_{i=1}^{N_A} E_{Ai} n_{Ais} + \sum_{K=1}^{N_A} \epsilon_K^0 n_{Ks} \\
 &+ \sum_{i,j=1}^{N_A} U_{ij} \langle n_{Aj-s} \rangle n_{Ais} + \sum_{i,j=1}^{N_A} (U_{ij} - J_{ij}) \langle n_{Ajs} \rangle n_{Ais} \\
 &+ 1/2 \sum_{i,K} \langle Ai|K \rangle (\epsilon_{Ais} + \epsilon_K) (a_{Ais} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks}^\dagger + a_{Ais}^\dagger); \\
 \epsilon_{Ais} &= E_{Ai} + \sum_j U_{ij} \langle n_{Aj-s} \rangle \\
 &+ \sum_{j \neq i} (U_{ij} - J_{ij}) \langle n_{Ajs} \rangle
 \end{aligned}$$

----- (2.43).

Man kann den letzten Summenterm des Operators wie folgt umformulieren:

$$\begin{aligned}
 & 1/2 \sum_{i,k} \langle Ai|K \rangle (E_{Ai} + \epsilon_M^0) (a_{Ais} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks} + a_{Ais}) \\
 & + 1/2 \sum_{\substack{i,k \\ j \neq i}} \langle Ai|K \rangle [U_{ij} \langle n_{Aj-s} \rangle + (U_{ij} - J_{ij}) \langle n_{Ajs} \rangle] \\
 & \quad \times (a_{Ais} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks} + a_{Ais})
 \end{aligned}$$

Wobei der zweite Summand Elektronenübergänge auf Grund der korrelierten Bewegung der Elektronen beschreibt.

Wenn man, in Umkehrung der Überlegung des Abschnitts 2.3.1, aus dem obigen Einteilchenoperator F_{ESEO}^S den zu Grunde liegenden Modelloperator konstruiert, gelangt man u.a. zu einem Term:

$$\begin{aligned}
 & 1/2 \langle Ai|K \rangle U_{ij} n_{Ajs} (a_{Ai-s} + \hat{a}_{K-s} + \hat{a}_{K-s} + a_{Ai-s}) \\
 & + 1/2 \langle Ai|K \rangle (U_{ij} - J_{ij}) n_{Ajs} (a_{Ais} + \hat{a}_{Ks} + \hat{a}_{Ks} + a_{Ais}).
 \end{aligned}$$

Dieser würde jedoch in einem HF-Operator zusätzliche Terme von Typ

$$\begin{aligned}
 & 1/2 \langle Ai|K \rangle U_{ij} (\langle a_{Ai-s} + \hat{a}_{K-s} \rangle + \langle \hat{a}_{K-s} + a_{Ai-s} \rangle) n_{Ajs} \\
 & + 1/2 \langle Ai|K \rangle (U_{ij} - J_{ij}) \times \\
 & \quad (\langle a_{Ais} + \hat{a}_{Ks} \rangle + \langle \hat{a}_{Ks} + a_{Ais} \rangle) n_{Ajs}
 \end{aligned}$$

bedingen. Die selbstkonsistente Lösung des obigen Operators ist also keine HF-Lösung und es bedarf weiterer Untersuchungen bezüglich ihres physikalischen Gehalts (so z.B. die Bedeutung der erhaltenen Einteilchenenergien). Diese wurden von Doyen /12/ an Hand eines Systems aus einem Adniveau und einem entarteten Metallband durchgeführt. Es zeigt sich, daß bezüglich Gesamtenergie und Besetzungszahlen die Abweichungen der Näherung proportional S_A^4 gehen; also lediglich für große Überlappwerte nennenswerte Fehler auftreten. Dies gilt, abgesehen von unsymmetrischen Konfigurationen auf dem Adteilchen, auch für die Einelektronenenergien. Für den Grenzfall $S_A \rightarrow 1$ divergiert die Näherung. Im Abschnitt 2.3.3 wird an Hand von vier numerischen Vergleichen eine Erweiterung auf Metalle endlicher Bandbreite vorgenommen.

Ein weiteres Problem ergibt sich bei der Behandlung der Repulsion zwischen dem Kern des Adteilchens und der Hintergrundladung des Metalls $1/|R_A - R_M|$. Sie ist im Modelloperator im Zusammenhang mit dem zugehörigen attraktiven Term (GMS-Potential) eingeführt worden. Dieser geht jedoch nicht explizit in die Näherung ein. Es bleibt zu klären, in wie weit das GMS-Potential im ESEO implizit auftritt. Dem entsprechend muß dann mit der Repulsion $1/|R_A - R_M|$ verfahren werden.

2.3.3 Numerischer Vergleich des ESEO mit der UHF-Lösung des Modells

In diesem Abschnitt werden die Resultate des ESEO an Hand von vier Systemen verglichen mit der UHF-Lösung des Modelloperators:

Metall	Konfiguration	betrachtete Größen
	des Heliums	
Cu	$1s^2$	$E_g, \epsilon_1, \langle n_1 \rangle$
Cs	$1s^2$	$E_g, \epsilon_1, \langle n_1 \rangle$
Cu	$1s, 2s^0$	$E_g, \epsilon_2, \langle n_2 \rangle$
Cs	$1s, 2s^1$	$E_g, \epsilon_2^\uparrow, \epsilon_2^\downarrow, \langle n_2^\uparrow \rangle, \langle n_2^\downarrow \rangle$

E_g : Gesamtenergie ;

ϵ_1, ϵ_2 : Orbitalenergien ;

$\langle n_i \rangle$: Besetzungszahl für i-tes Basisorbital.

Der Modelloperator ist nur für ein Adniveau anwendbar. Daher werden in den beiden letzten Systemen lediglich die 2s-Zustände betrachtet. Für das Kupfer soll damit ein einfach positives Ion, und für das Caesium ein angeregter Zustand ($1s2s$) modelliert werden. Der dabei vorliegende einfach positive Kern führt zu einer etwas abweichenden Bildkraftrenormalisierung (siehe Abschnitt 2.2.3). Verglichen werden die Gesamtenergien E_g , die Besetzungs-

zahlen n_{1s} und die Einelektronenenergien ϵ_{1s} . Bei der Gesamtenergie ist der Beitrag Zv_d des Kerns (+Z) in der Dipolschicht nicht enthalten. Der Term $1/|R_A - R_M|$ wird, ebenso wie $-Z^2V_{im}$, lediglich bei den Potentialkurven berücksichtigt. Bei den UHF-Rechnungen (diese enthalten das volle GMS-Potential) wird $1/|R_A - R_M|$ zweimal addiert, bei den semiempirischen nach Maßgabe der Abschnitte A bis C. In diesen Abschnitten wird zur Illustration eine weitere UHF-Rechnung angeführt, bei der kein GMS-Potential vorliegt (Rubrik "Modell ohne GMS" im Gegensatz zu "Modell mit GMS"). In manchen Fällen wird außerdem noch mit einer ESEO-Rechnung verglichen, die sowohl den 1s- wie auch den 2s-Zustand enthält (Rubrik "ESEO-erweitert").

An dieser Stelle sei an die im Kapitel 2 angegebenen Parameterisierungen erinnert (Tabellen T2.1 und T2.3). Alle Abstände beziehen sich im folgenden auf die Sommerfeldkante. Die Einheiten für Abstände sind atomic units (au), für Energien durchweg Elektronenvolt (eV). (Bei allen Vergleichsrechnungen dieses Abschnitts wird der Abstand R_{JS} zwischen Jellium- und Sommerfeldkante vernachlässigt. Dies führt lediglich zu einer unerheblichen Veränderung der Größe V_{im} .)

A) Vergleich der Grundzustandsrechnungen

Es werden in den Tabellen T2.4 und T2.5 die Grundzustandsrechnungen der Metalle Caesium und Kupfer für einen Abstand von 0,01 au diskutiert. Das Kupfer besitzt auf Grund einer besetzten Bandbreite von 9,35 eV (im Vergleich zu 1,50 eV beim Caesium) und des vollbesetzten d-Bands eine erheblich größere Elektronendichte. Daher sind alle Veränderungen beim Kupfer wesentlich stärker als beim Caesium. Im wesentlichen sind aber die qualitativen Effekte bei beiden Metallen vergleichbar.

Die Einelektronenenergien ϵ_1 steigen bei Annäherung an die Oberfläche stark an (siehe Figuren F2.8 und F2.9). Bei großen Abständen beruht dies nur auf der Bildkraft: Die bei Ionisation entstehenden Ionen werden durch sie stabilisiert; die Ionisationspotentiale ($-\epsilon_1$) werden kleiner. Bei kleinen Abständen tritt ein zusätzlicher Beitrag $\Delta\epsilon_1$ auf. Dieser kommt durch elektronische Repulsion zustande. Für den effektiven, selbstkonsistenten Einelektronenoperator wird diese durch den Term $\langle n_1 \rangle^2 U$ erfaßt, beim vollständigen Vielteilchen-Modell ist sie erheblich komplizierter (siehe Gleichung 2.42). Die Summe aller zusätzlichen Beiträge ist in der Tabelle T2.4 unter der Rubrik Rep. aufgeführt. Dabei muß beachtet werden, daß insbesondere die Terme $(AA, Ak) \langle n_{As} \rangle < a_{A-s}^+ a_{K-s}^+ >$ negative Vorzeichen besitzen. Die negativen Terme $< a_{A-s}^+ a_{K-s}^+ >$

T2.4 Grundzustandsrechnungen

(Abstand $R = 0,01$ au; Energie-Einheit: eV)

1) Caesium (GMS = 0,049)

	ESEO	UHF mit GMS	UHF ohne GMS
ϵ_1	-22,640	-22,813	-22,826
$\langle n_1 \rangle$	1,0114	1,0114	1,0112
ΔE_g	-0,1410	-0,1389	-0,0698
$\Delta \epsilon_1$	0,223	0,050	0,037
$\Delta \int \epsilon_{KS}$	0,009	0,009	0,045
$-(\langle n_1 \rangle^2 - 1)u$	-0,607	-0,607	-0,597
-Rep.		0,348	0,364

2) Kupfer (GMS = 1,462)

ϵ_1	-20,523	-21,710	-22,316
$\langle n_1 \rangle$	1,1055	1,1048	1,0975
ΔE_g	-0,848	-0,540	1,084
$\Delta \epsilon_1$	2,338	1,151	0,545
$\Delta \int \epsilon_{KS}$	0,181	0,278	1,163
$-(\langle n_1 \rangle^2 - 1)u$	-5,883	-5,842	-5,416
-Rep.		2,4436	3,0861

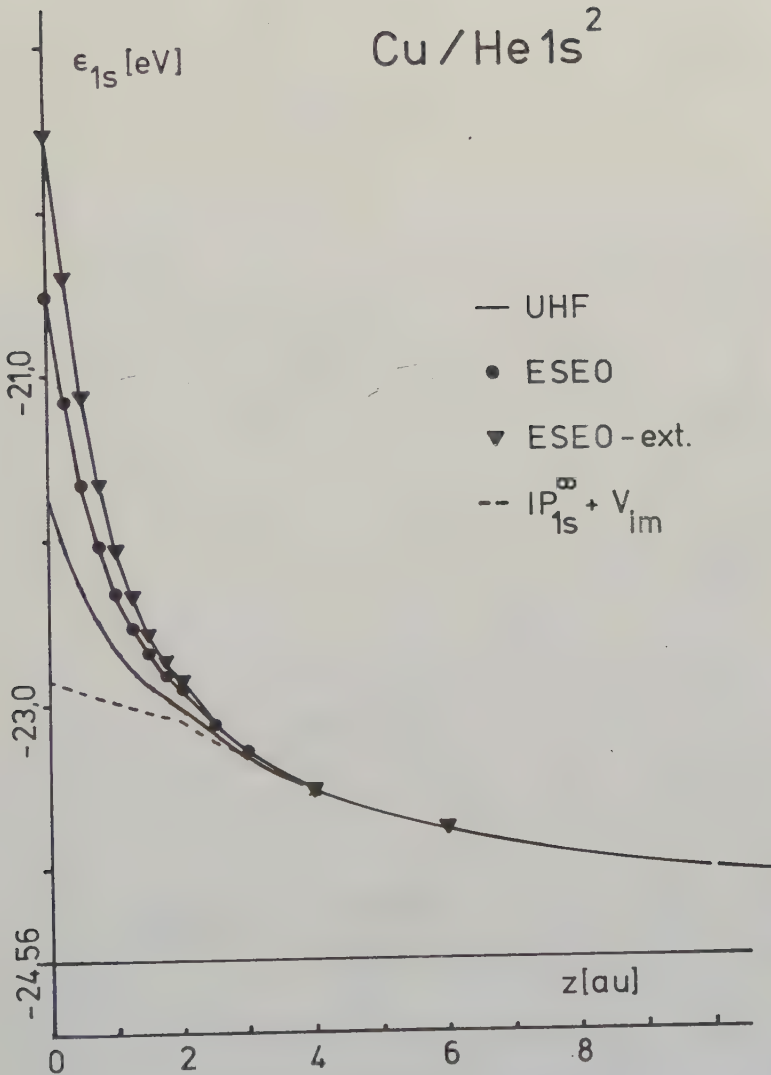
T2.5 Bindungsordnungsmatrix-Elemente $\langle a_{As}^+ a_{Ks} \rangle$

1) Caesium

ϵ_K	-2,15	-2,45	-2,75	-3,05	-3,35	-1,00
ESEO	-0,028	-0,023	-0,018	-0,013	-0,006	-0,056
UHF mit						
GMS	-0,028	-0,023	-0,018	-0,013	-0,006	-0,056
UHF ohne						
GMS	-0,025	-0,021	-0,016	-0,012	-0,006	-0,055

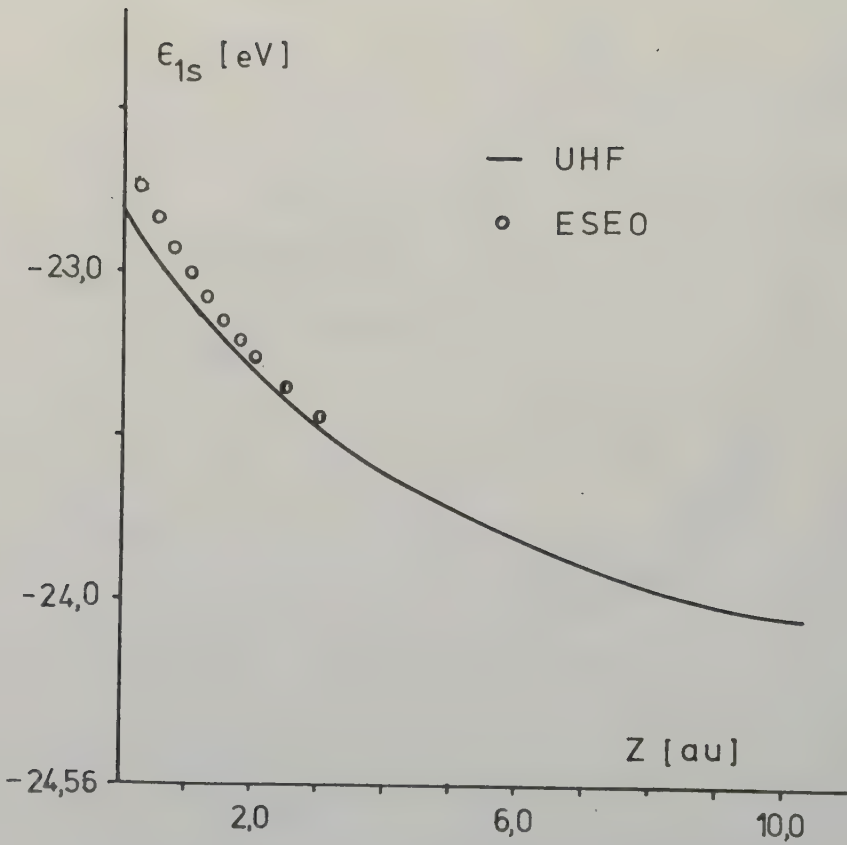
2) Kupfer

ϵ_K	-5,435	-7,305	-9,175	-11,045	-12,915	-2,25	-6.50
ESEO	-0,136	-0,119	-0,098	-0,071	-0,034	-0,127	-0,126
UHF mit GMS							
	-0,133	-0,118	-0,097	-0,071	-0,034	-0,124	-0,124
UHF ohne GMS							
	-0,105	-0,099	-0,085	-0,063	-0,031	-0,107	-0,102



F2.8 Heliumgrundzustand auf Kupfer Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der 1s-Einteilchenenergie ϵ_1 vom Abstand z .

He $1s^2$ / Cs

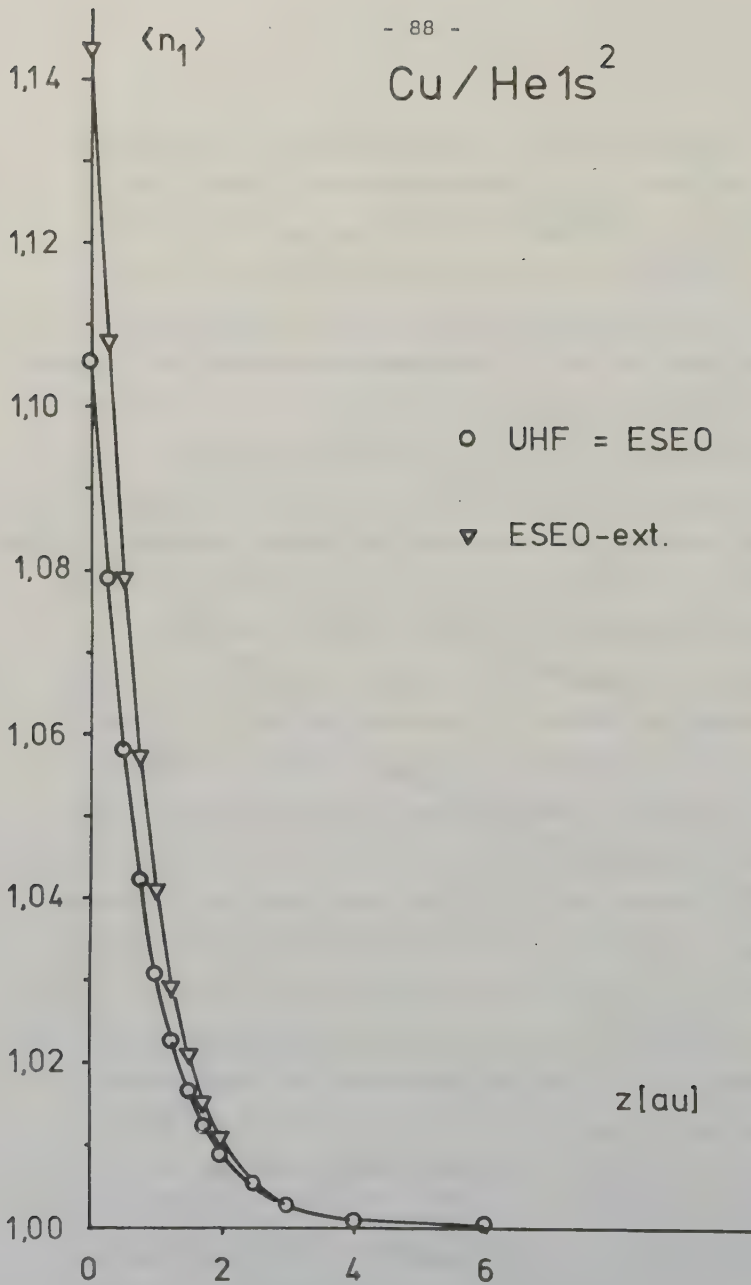


F2.9 Grundzustandshelium auf Caesium Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der 1s-Einteilchenenergie ϵ_1 vom Abstand Z .

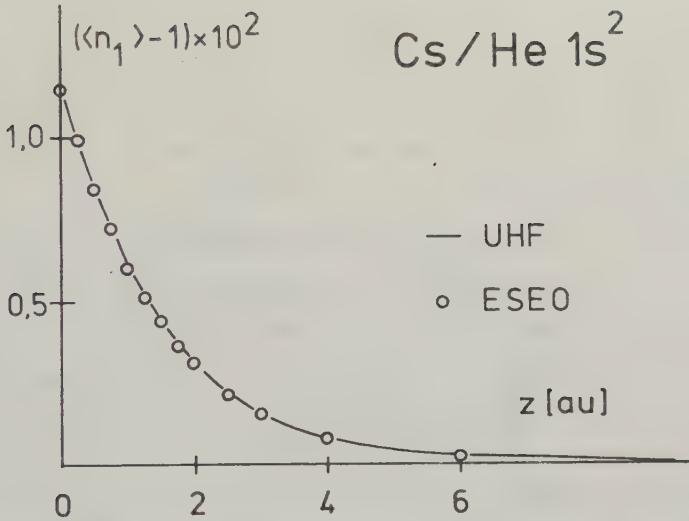
der Bindungsordnungsmatrix beschreiben eine Verringerung der Elektronendichte im Überlappbereich zwischen Metall und Adteilchen und damit eine Verringerung der Elektron-Elektron-Repulsion. Dieser Effekt wird beim ESEO etwas unterschätzt, die Einelektronenenergien steigen in dem Maße zu stark an, wie die Abnahme der Repulsion untertrieben wird. Dennoch sind die Wellenfunktionen, wie ein Vergleich der Matrixelemente $\langle a_{AS}^+ a_{KS} \rangle$ nahelegt (Tabelle T2.5, Abbildungen F2.10 und F2.11), sehr ähnlich. Die Gesamtenergie, bei der sich die oben erwähnten Abweichungen gegenseitig aufheben, wird ebenfalls gut angenähert. Damit scheint die Anwendung des ESEO für die Berechnung der Übergangsraten in diesem Fall gerechtfertigt, weil dazu lediglich Gesamtenergie und Wellenfunktion gebraucht werden. Die Metallniveaus werden ebenfalls durchwegs energetisch angehoben ($\Delta \epsilon_K$), wenn auch weniger stark als das 1s-Niveau. Dabei hat das GMS-Potential große Bedeutung: Ist das Potential vorhanden, werden die Metallelektronen durch den Heliumkern angezogen und ihre energetische Verschiebung fällt weniger stark aus. Es ergibt sich eindeutig, daß der ESEO für beide Spinrichtungen ein attraktives GMS-Potential simuliert. Dies bedeutet, daß bei der Berechnung der Gesamtenergie aus dem ESEO (siehe Figuren F2.12 und F2.13) das volle Potential $2/|R_A - R_M|$ in Rechnung gestellt werden muß.

Zaremba und Kohn /32/ nehmen bei ihren Berechnungen der Potentialkurven des Heliumgrundzustands an, daß das

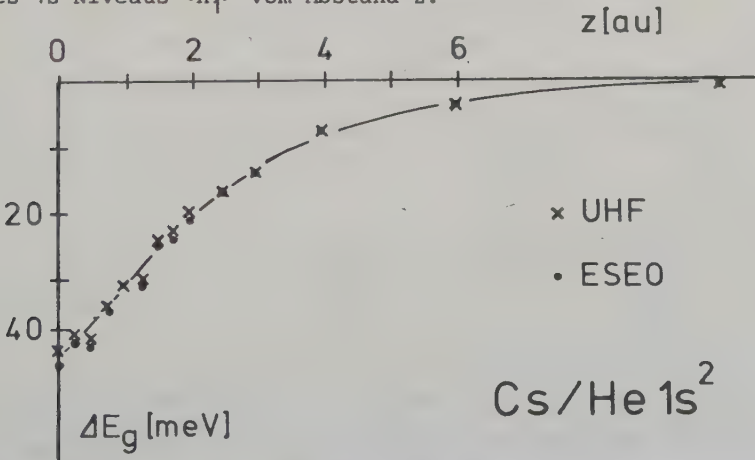
Cu / He $1s^2$



F2.10 Grundzustandshelium auf Kupfer. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Besetzungszahl des $1s$ -Niveaus vom Abstand z .

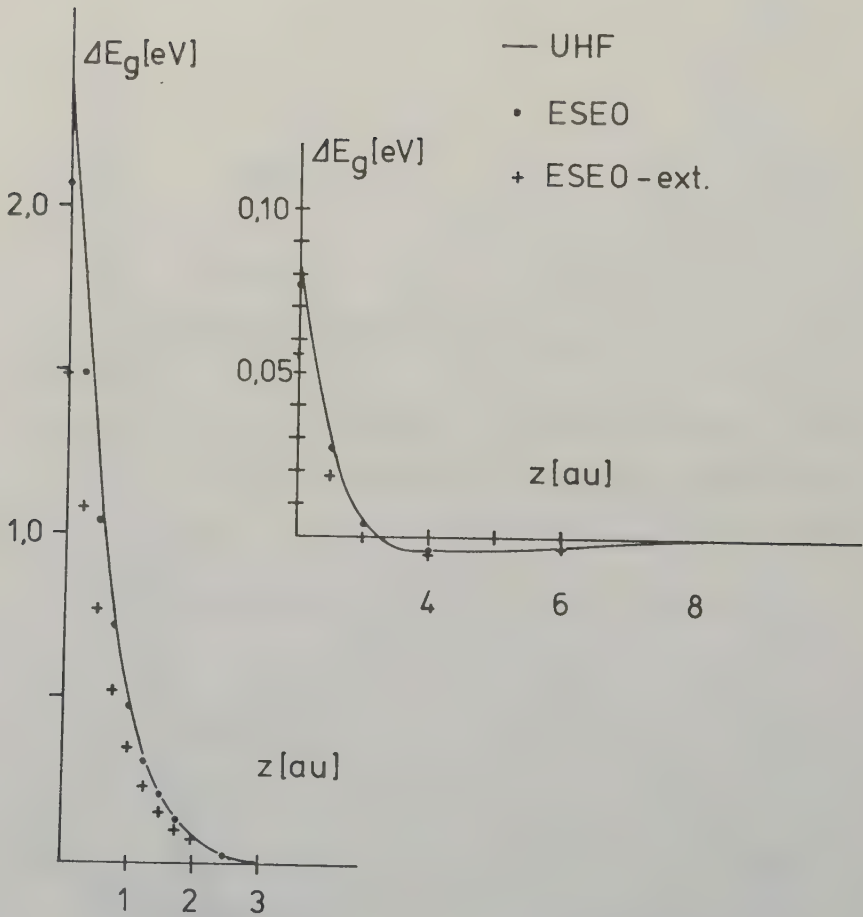


F2.11 Grundzustandshelium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Besetzungszahl des $1s$ -Niveaus $\langle n_1 \rangle$ vom Abstand z .



F2.12 Grundzustandshelium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Gesamtenergie ΔE_g vom Abstand z .

$\text{Cu} / \text{He} 1s^2$



F2.13 Grundzustandshelium auf Kupfer. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Gesamtenergie ΔE_g vom Abstand z .

stark lokalisierte 1s-Niveau weder bezüglich der Einteilchenenergie noch der Repulsion Veränderungen erfährt. Sie diskutieren nur die Verschiebung der Metallniveaus, und erhalten so eine rein repulsive Kurve. Die van-der-Waals Anziehung wird getrennt behandelt. Die vorliegende Arbeit kann dieses Vorgehen nicht bestätigen. Die Veränderungen auf dem Adteilchen liefern die entscheidenden Beiträge zum elektronischen Teil der Bindungsenergie, sodaß in grober Näherung gilt:

$$\Delta E_g \approx 2\Delta \epsilon_1 - (\langle n_1 \rangle^2 - 1)U$$

Die Absenkung der elektronischen Gesamtenergie ΔE_g kommt durch eine Verringerung der Repulsion auf dem Adteilchenzustande. Die Elektronen des Adteilchens können durch zusätzliche Delokalisierung im Metall ihre gegenseitige Abstoßung vermindern (sog. "Correlated Hopping"). Die Potentialkurven werden im Abschnitt 2.4 und bezüglich aller repulsiven Terme diskutiert.

B) Vergleich der Rechnungen für das System Kupfer/
Helium $2s^0$

In den Tabellen T2.6 bis T2.8 werden einige relevante Größen für die Abstände 0,01 und 2,00 au angeführt. Im Gegensatz zu den Grundzustandsrechnungen ist das lokale Niveau des Adteilchens (hier also das $2s$, Energie ϵ_2) unbesetzt, sodaß diese Größe streng genommen keine physi-

kalische Bedeutung besitzt. Sie kann aber grob als Lage des Affinitätsniveaus angesehen werden, oder in unserem Fall als approximative Bindungsenergie des 2s-Zustands einer neutralen Heliumkonfiguration 1s2s. ϵ_2 steigt bei Annäherung an die Oberfläche durch Bildkrafteffekte und Repulsion mit den Metallelektroden stark an (siehe Figur 2.14).

Die Metallzustände besitzen bei 0,01 au Abstand eine merkliche Einmischung des 2s-Basisorbitals. Daraus ergeben sich relativ große Bindungsordnungen $\langle a_A^+ \hat{a}_K \rangle$ und eine große Besetzungszahl $\langle n_2 \rangle$. Die HF-Energien ϵ_K der metallischen Zustände sinken in allen drei Rechnungen stark ab. Diese Absenkung $\sum_K \Delta \epsilon_{KS}$ ist naturgemäß am größten bei eingeschaltetem GMS-Potential. Beim ESEO liegt sie zwischen den Ergebnissen mit und ohne GMS-Potential. Insbesondere aber für den Abstand von 2 au ist offensichtlich, daß die Näherungslösung des ESEO den Fall eines abgeschalteten GMS-Potentials simuliert. Dies gilt ebenso für die Differenz der elektronischen Gesamtenergien ΔE_g . Die Werte ΔE_g in den Tabellen T2.6 und T2.8 enthalten dabei nicht den (für alle Rechnungen gleichen) Anteil des Bildkraftpotentials $-Z^2 V_{im}$ des Kerns (+Z). ΔE_g ist also der rein chemisorptive Anteil der Bindungsenergie und ist in erster Linie gegeben durch die Absenkung des besetzten Metallniveaus. In Figur F2.15 sind die Potentialkurven gezeichnet, die sich aus der Addition der Größen ΔE_g , der Bildkraft

T2.6 Kupfer/Helium der Konfiguration $2s^0$

(Abzustand $R = 0,01$ au; Energieeinheit: eV;

$$1/|R_A - R_M| = 0,432)$$

	ESEO	UHF-Modellrechnung mit GMS	UHF-Modellrechnung ohne GMS
ϵ_2	-0,7011	-0,5811	-0,728
$\langle n_2 \rangle$	0,3702	0,3744	0,3673
ΔE_g	-3,454	-4,1747	-3,034
$\Delta \epsilon_2$	2,000	2,120	1,973
$\langle n_2 \rangle^2 U$	-0,124	-0,127	-0,122
$\Delta \int \epsilon_k$	-1,665	-2,013	-1,447
-Rep.	/	-0,021	-0,019

T2.7 Bindungsordnungsmatrix-Elemente $\langle a_A^+ a_K \rangle$

ϵ_K	-5,435	-7,3050	-9,175	-11,045	-12,915	-2,25	-6,50
$\langle a_A^+ a_K \rangle$							
ESEO	-0,254	-0,330	-0,405	-0,453	-0,345	-0,119	-0,057
UHF-Modellrechnung							
mit GMS	-0,258	-0,333	-0,407	-0,455	-0,346	-0,132	-0,058
ohne GMS	-0,252	-0,328	-0,403	-0,451	-0,343	-0,111	-0,057

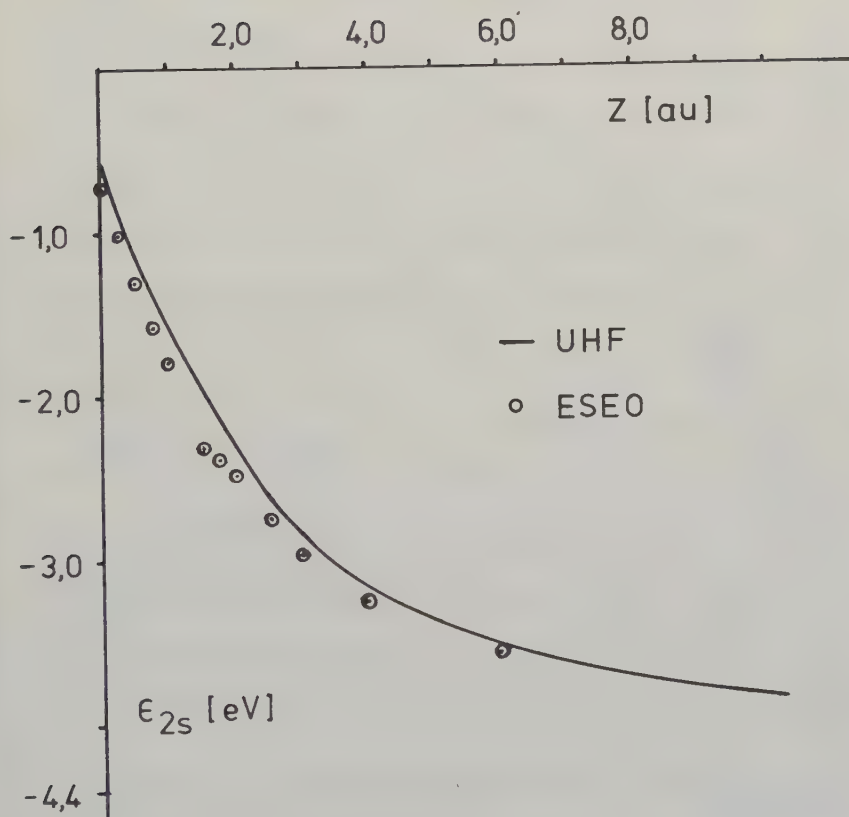
T2.8 Kupfer/Helium der Konfiguration $2s^0$

(Abstand $R = 2,00 \text{ au}$; Energieeinheit: eV;

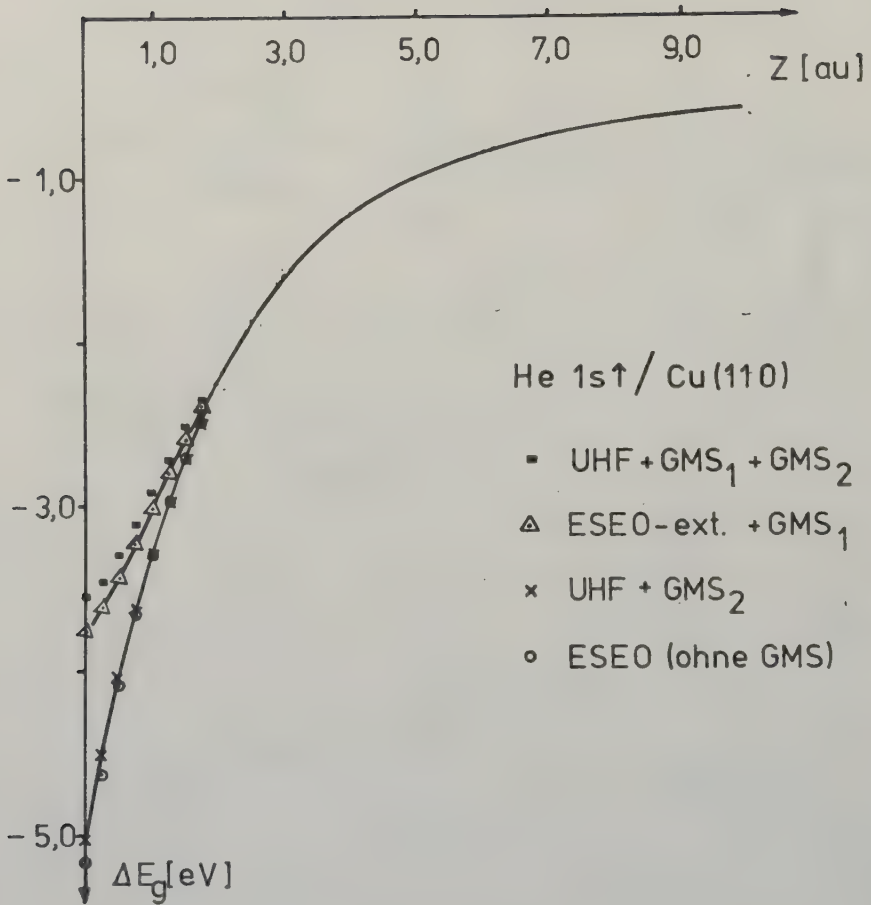
$$1/|R_A - R_M| = 0,268)$$

	ESEO	UHF-Modellrechnung mit GMS	UHF-Modellrechnung ohne GMS
ϵ_2	-2,492	-2,2595	-2,3947
$\langle n_2 \rangle$	0,0787	0,0814	0,0783
$\Delta E_g + Z^2 V_{im}$	- 0,793	-1,349	-0,738
ϵ_2	0,454	0,687	0,551
$\sum_k \Delta \epsilon_K$	-0,392	-0,657	-0,353
$-\langle n_2 \rangle^2_U$	-0,009	-0,009	-0,009
-Rep.	/	-0,026	-0,023

He $2s^0$ / Cu



F2.14 Heliumion auf Kupfer. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Einteilchenenergie des unbesetzten 2s-Niveaus ϵ_2 vom Abstand Z .



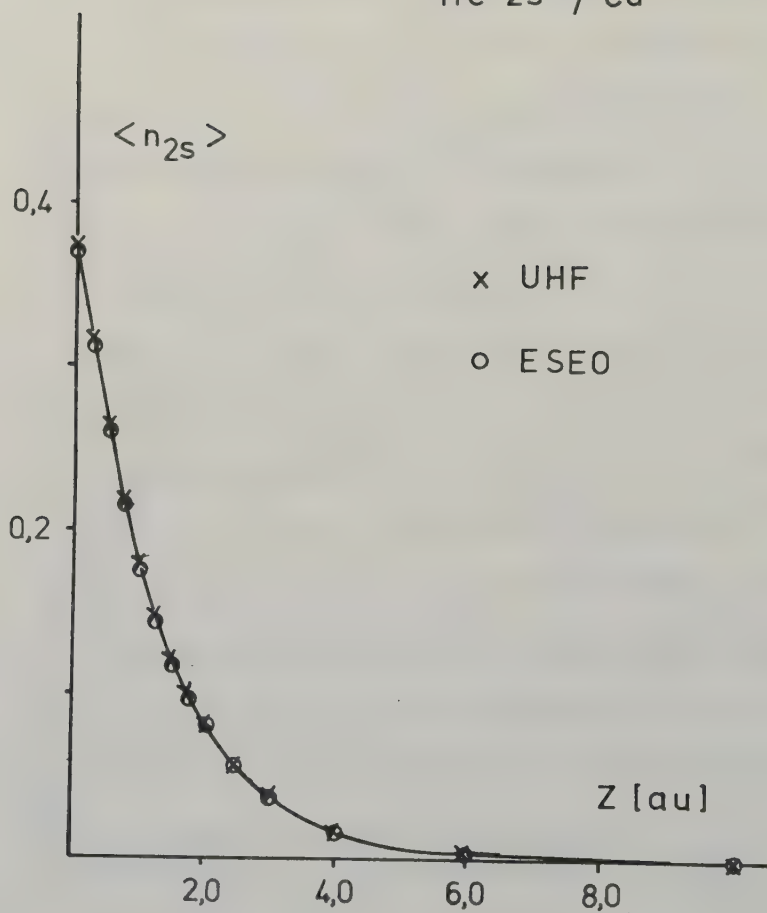
F2.15 Heliumion auf Kupfer. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Gesamtenergie vom Abstand. (GMS₁ = $U_1 \sum_k |<1s|k>|^2$, GMS₂ = $2U_2 \sum_k |<2s|k>|^2$)

des Kerns und verschiedener Kern-Jellium-Repulsionen ergeben. Die UHF-Rechnung enthält das GMS-Potential (d.h. man addiert die volle Repulsion $2/|R_A - R_M|$ des 2s zu), während für den ESEO gemäß obiger Überlegungen, keine zusätzliche Repulsion angenommen wird. Zusätzlich wird mit einer erweiterten ESEO-Rechnung verglichen. Auf Grund später gemachter Überlegungen erhält diese die Repulsion $(U_1 \sum_k | \langle 1s | K \rangle |^2)$ bezüglich des 1s-Niveaus. Zu Vergleichszwecken wird diese zur exakten Modellrechnung zuaddiert. Wenn man auf diese Weise dafür Sorge trägt, daß für beide Rechnungen die gleiche Kern-Jellium-Repulsion verwendet wird (diese ist ja unabhängig von der erweiterten Basis), ergibt sich auch bezüglich der erweiterten ESEO-Rechnung eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Abschließend sei noch auf die in Tabelle T2.7 angeführten Matrixelemente der Bindungsordnungsmatrix und auf die Besetzungszahl des 2s (F2.16) aufmerksam gemacht. Diese lassen es plausibel erscheinen, daß die ESEO-Wellenfunktionen auch in diesem Fall eine brauchbare Näherung für die UHF-Lösung des Modelloperators darstellen.

C) Vergleich der Rechnungen für das System Caesium/
Helium 2s⁺

Die Spinartung wird in allen drei Rechnungen aufgehoben. Das HF-2s⁺-Niveau ist dabei besetzt, der 2s⁻-Zustand hingegen bleibt leer. Dies spiegelt sich in den Besetzungszahlen der 2s-Basisorbitale wider. Asymptotisch gehen diese

He $2s^0$ / Cu



F2.16 Heliumium auf Kupfer. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Besetzungszahl auf dem $2s$ -Niveau $\langle n_2 \rangle$ vom Abstand Z .

auf Null (Spin $\downarrow$) bzw. Eins (Spin $\uparrow$), da die Basis dann den HF-Zuständen entspricht (Figuren F2.17 und F2.18). Wird das attraktive GMS-Potential der Metallelektronen berücksichtigt, so sinken die entsprechenden Orbital-Energien ab; wird es jedoch vernachlässigt, ist ein geringer Anstieg die Folge (siehe Tabelle T2.9). Die Verschiebung des besetzten UHF-Niveaus $\epsilon_{2\uparrow}$ wird durch zwei gegenläufige Effekte bestimmt. Durch die Bildkraft wird der Zustand insgesamt angehoben, während er (bei kleinen Abständen) durch die kurzreichweitigen elektronischen Wechselwirkungen geringfügig abgesenkt wird (siehe Figur F2.17). Da die Konfiguration insgesamt elektroneutral ist, geht nur diese zweite chemisorptive Verschiebung $\Delta\epsilon_{2\uparrow}$ in die elektronische Bindungsenergie ΔE_g ein. Bei allen Rechnung ist $\Delta\epsilon_{2\uparrow}$ negativ. Durch die Wechselwirkung mit den unbesetzten Metallniveaus wird die Repulsion zwischen Ad-und Metallelektronen überkompensiert. Das Affinitätsniveau $\epsilon_{2\downarrow}$ zeigt bezüglich der Bildkraft entgegengesetztes Verhalten (Figur F2.18). Die bei Aufnahme eines Elektrons entstehende negativ geladene Konfiguration $1s2s^2$ wird durch die Bildkraft stabilisiert und die Elektronenaffinität $-\epsilon_{2\downarrow}$ nimmt zu.

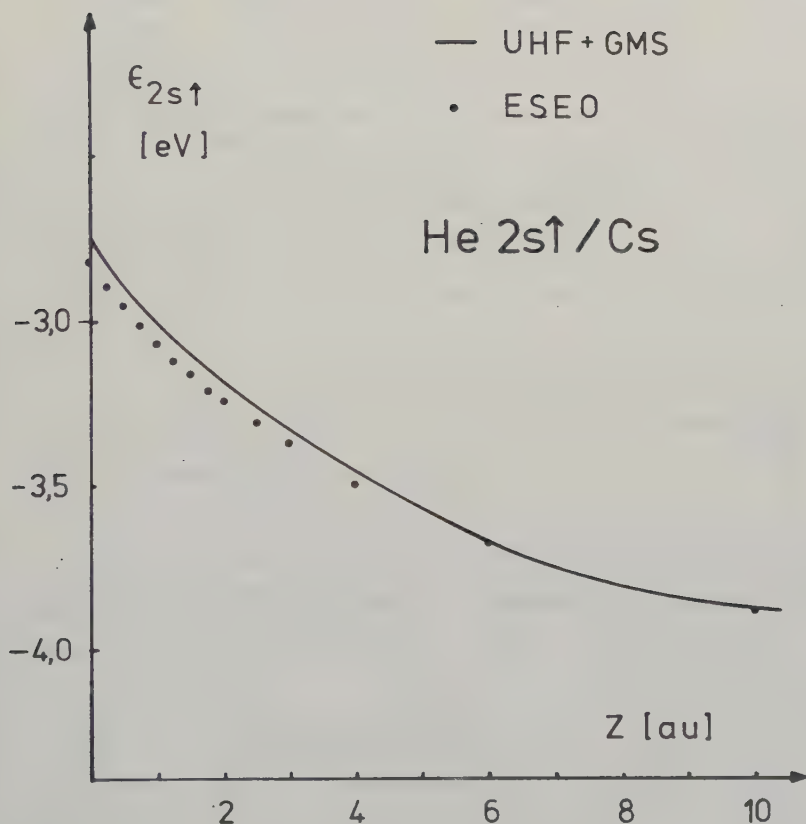
Aus der Tabelle T2.9 kann man entnehmen, daß die ESEO-Rechnung folgende asymmetrische Situation bezüglich des GMS-Potentials simuliert: Für die Spinrichtung des besetzten 2s-Niveaus (Spin $\uparrow$) entfällt das Potential, während die Elektronen antiparalleler Spinrichtung (Spin $\downarrow$) dem GMS-

T2.9 Caesium/Helium der Konfiguration $2s^1$

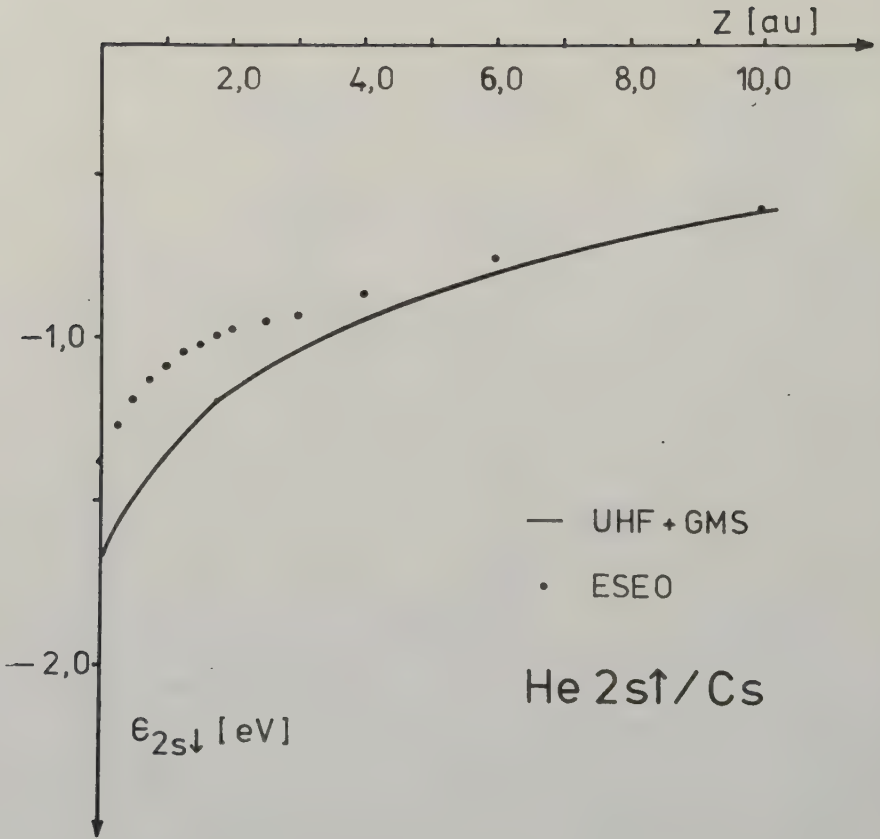
(Abstand $R = 0,01$ au; Energieeinheit: eV;

$$1/|R_A - R_M| = 0,168)$$

	ESEO	UHF-Lösung mit GMS	UHF-Lösung ohne GMS
ϵ_{2+}	-2,822	-2,753	-2,828
ϵ_{2+}	-1,376	-1,677	-1,750
$\langle n_{2+} \rangle$	1,4628	1,4765	1,4622
$\langle n_{2+} \rangle$	0,0558	0,0567	0,0475
ΔE_g	-0,233	-0,249	-0,111
$\Delta \epsilon_{2+}$	-0,119	-0,050	-0,125
$\sum \Delta \epsilon_{K+}$	0,002	-0,106	0,007
$\sum \Delta \epsilon_{K+}$	-0,042	-0,017	0,061
$-\langle n_{2+} \rangle \langle n_{2+} \rangle U_2$	-0,074	-0,076	-0,063
-Rep.	/	-0,001	+0,009



F2.17 Metastabiles Helium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Einteilchenenergie des besetzten 2s-Niveaus $\epsilon_{2\uparrow}$ vom Abstand Z .



F2.18 Metastabiles Helium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Einteilchenenergie des unbesetzten 2s-Niveaus $\epsilon_{2\downarrow}$ vom Abstand Z .

Potential unterliegen. Die Kern-Jellium-Repulsion darf daher nur für eine Spinrichtung berücksichtigt werden. In Figur 2.19 sind die Gesamtenergien, bestehend aus elektronischer Gesamtenergie ΔE_g und der Kern-Jellium-Repulsion angetragen. Es zeigen sich bei der ESEO-Näherung relativ große Abweichungen. Es sollte aber nicht übersehen werden, daß die absoluten Fehler kleiner als 0,1 eV sind. Ein Vergleich der Matrixelemente $\langle a_{2s}^+ a_{ks} \rangle$ (Tabelle T2.10 und Abbildungen F2.20 und F2.21) legt nahe, daß die ESEO-Wellenfunktionen zumindest qualitativ den UHF-Funktionen entsprechen.

Die in den Absätzen A bis C gemachten Anpassungen der ESEO Kern-Jellium-Repulsionen lassen sich wie folgt auf kompliziertere Adsysteme erweitern:

--Jedes asymptotisch besetzte Adniveau $|A_i s\rangle$ führt dazu, daß die Metallniveaus $|K-s\rangle$ des entgegengesetzten Spins das attraktive GMS-Potential

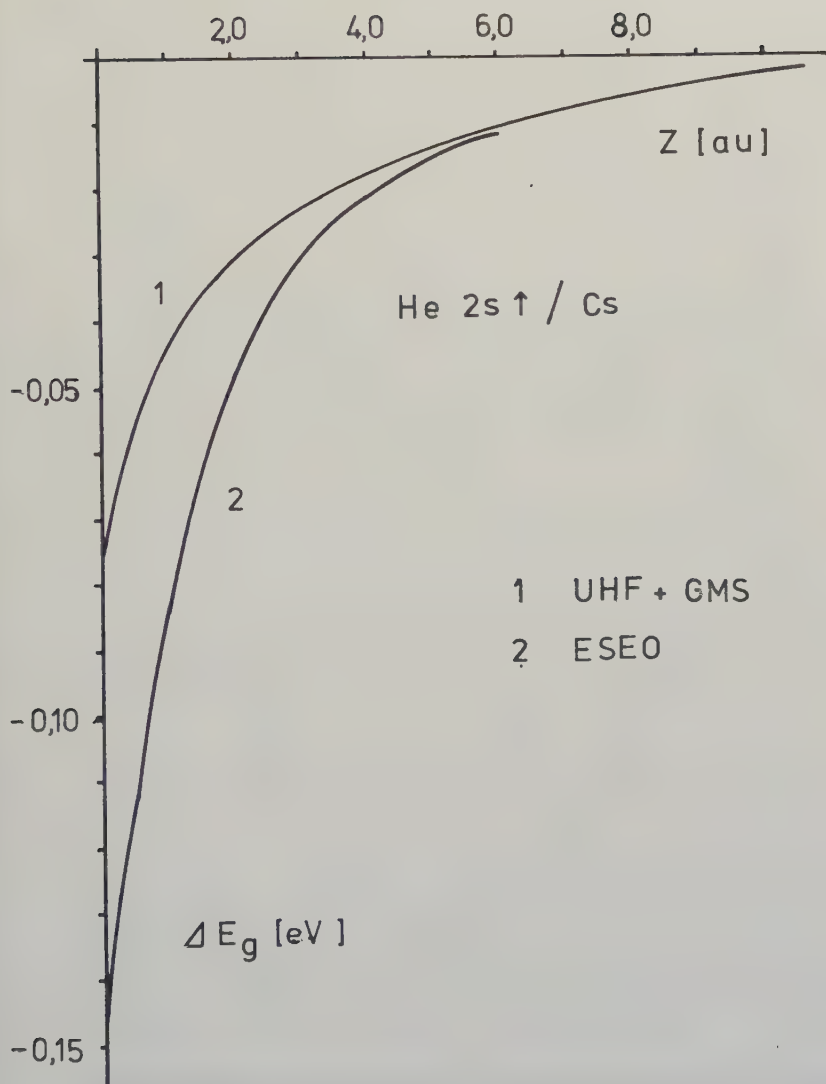
$$- (A_i A_i, A_i A_i) \sum_{k=0}^{E_v} |\langle A_i | K \rangle|^2$$

erfahren.

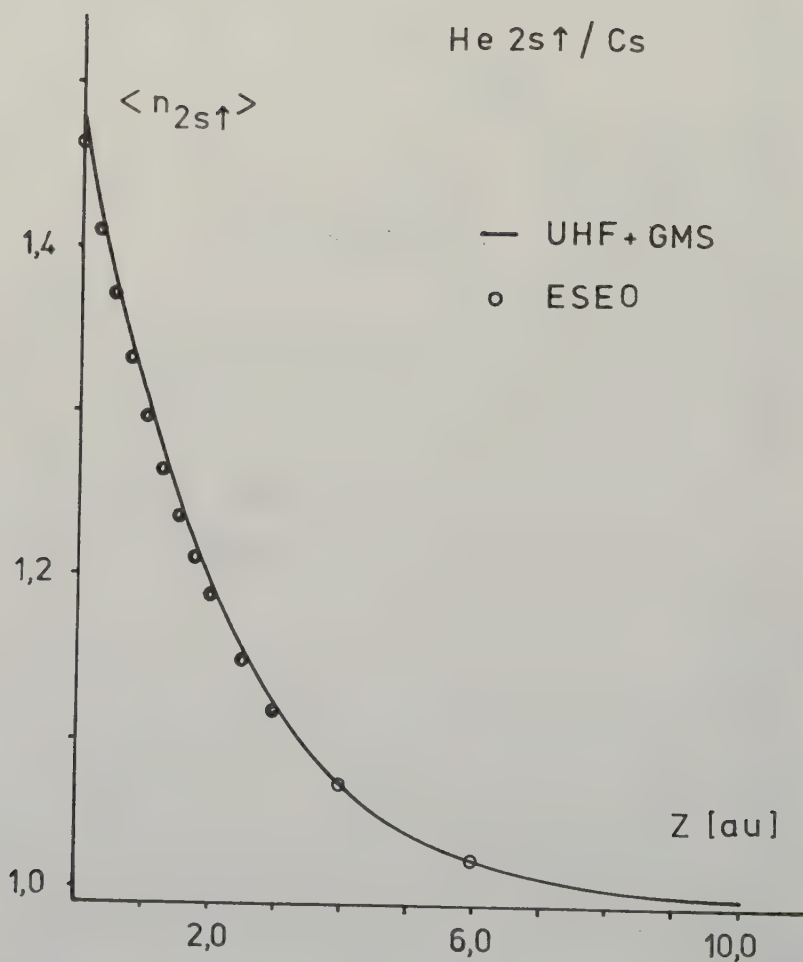
--Es werden daher ebenso viele Kern-Jellium-Repulsionen vom Typ

T2.10 Bindungsordnungsmatrix-Elemente $\langle a_{2s}^+ \hat{a}_{Ks} \rangle$

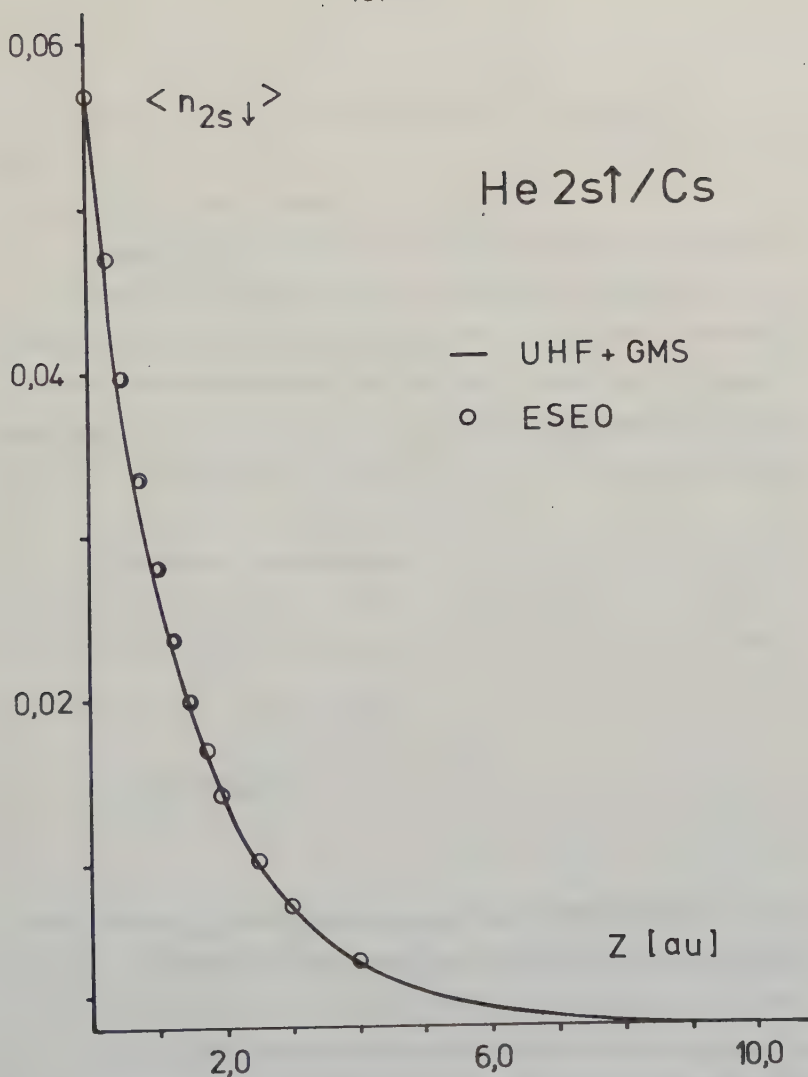
ϵ_K	-2,15	-2,45	-2,75	-3,05	-3,35	-1,00
$\langle a_{2\uparrow}^+ \hat{a}_{K\uparrow} \rangle$						
ESEO	-0,262	-0,241	-0,210	-0,161	-0,083	-0,420
UHF + GMS	-0,291	-0,263	-0,225	-0,171	-0,088	-0,446
UHF	-0,260	-0,240	-0,209	-0,160	-0,083	-0,419
$\langle a_{2\downarrow}^+ \hat{a}_{K\downarrow} \rangle$						
ESEO	-0,145	-0,133	-0,116	-0,088	-0,046	-0,026
UHF + GMS	-0,149	-0,134	-0,115	-0,088	-0,045	-0,019
UHF	-0,136	-0,120	-0,104	-0,080	-0,041	-0,004



F2.19 Metastabiles Helium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Gesamtenergie ΔE_g vom Abstand Z .



F2.20 Metastabiles Helium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Besetzungszahl $\langle n_{2\uparrow} \rangle$ des asymptotisch besetzten $2s$ -Niveaus vom Abstand z .



F2.21 Metastabiles Helium auf Caesium. Vergleichsrechnungen mit minimalen Basissatz. Abhängigkeit der Besetzungszahl $\langle n_{2\downarrow} \rangle$ des asymptotisch unbesetzten $2s$ -Niveaus vom Abstand Z .

$$(A_i A_i, A_i A_i) \sum_{k=0}^{E_F} | \langle A_i | k \rangle |^2$$

in die Gesamtenergie einbezogen. Die Summationen gehen dabei für das GMS-Potential bis Vakuumniveau E_v , für die Repulsion jedoch nur bis Fermi-niveau E_F . Damit ergeben sich im Rahmen der ESEO-Näherung für die Konfigurationen, deren Potentialkurven im Abschnitt 2.4 vorgestellt werden, folgende Repulsionsterme:

Konfiguration	Kern-Jellium-Repulsion
$1s^2$	$2U_1 \sum_K \langle A_1 K \rangle ^2$
$1s$	$U_1 \sum_K \langle A_1 K \rangle ^2$
$1s2s$	$U_1 \sum_K \langle A_1 K \rangle ^2$ $+ U_2 \sum_K \langle A_2 K \rangle ^2$

2.3.4 Die ESEO Behandlung von Zuständen über Vakuumniveau. Kopplung für Zustände mit positiver Energie (KZPE)

Zur Berechnung der Übergangsrate werden die Wellenfunktionen des Anfangszustands (Ion bzw. Angeregtes) und des Endzustands (Grundzustand mit ein oder zwei Löchern im Metallband) benötigt. Zum physikalischen Verständnis einer jeden Oberflächen-spektroskopie ist es wichtig, den Anfangs- und den Endzustand im gleichen theoretischen Modell zu

untersuchen. Nur so kann ein kohärentes Bild gewonnen werden. Werden Anfangs- und Endzustand als Eigenzustände verschiedener Hamiltonoperatoren gewonnen, so läßt sich z.B. der Einfluß von Relaxationseffekten nicht abschätzen. Dieser Aspekt ist aber gerade bei den hier zu untersuchenden Augerprozessen von besonderer Bedeutung. Deshalb muß das benutzte theoretische Modell in der Lage sein, den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand des Heliums gleichermaßen physikalisch sinnvoll zu beschreiben.

Im Fall der Grundzustandsrechnungen ergeben sich in diesem Punkt durch den 2s-Basis-Zustand Probleme. Eine gewöhnliche Parameterisierung des semiempirischen Hopping-matrixelements

$$V_{A2K}^s = \langle A2 | K \rangle (\epsilon_{A2}^s + \epsilon_K) / 2$$

----- (2.44)

führt zu einer unphysikalisch großen Bindungsenergie. Sie ergibt sich zum größten Teil durch die Wechselwirkung des 2s-Zustands mit der Metalloberfläche. Die Energie ϵ_{A2}^s des 2s-Niveaus liegt jedoch bei den Grundzustandsrechnungen über Vakuumniveau E_v . Die 2s-Basis stellt also für diese Konfiguration ein Teil des Kontinuums von Zuständen positiver Energie (sog. "freies Kontinuum") dar. Diese kann man sich z.B. als ebene Wellen $e^{i\mathbf{kr}}$ denken; das 2s-Niveau ist dann gegeben durch eine Überlagerung dieser Zustände

(Die Linearkombination entspricht der in Figur 3.11 gezeichneten spektralen Verteilung des 2s).

Wenn wir nun die 2s-Basis gemäß Gleichung 2.44 mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten lassen, bedeutet dies eine Ankopplung der Eigenfunktionen des Sommerfeldmodells $|K\rangle$ an ein Teil des freien Kontinuums. Diese Wechselwirkung ist im Sommerfeldmodell jedoch schon implizit enthalten. (Die Zustände positiver Energie bestehen aus ebenen Wellen, die an der Potentialstufe teilweise reflektiert werden. Sie sind zu den gebundenen Zuständen orthogonal.) Eine Ankopplung der 2s-Basis führt also bei positiven Energien ϵ_{A2} zu einer unphysikalischen (in gewissem Sinne doppelten) Berücksichtigung des freien Kontinuums. Es muß also eine Parameterisierung aufgesucht werden, die

--die Energie ϵ_K^s der Metallfunktionen unbeeinflusst läßt, wenn ϵ_{A2}^s über Vakuumniveau liegt ($\epsilon_{As}^s > 0$);

--eine Ankopplung gemäß 2.44 beschreibt, wenn der 2s-Zustand (ϵ_{A2}^s) negative Energie besitzt, also tatsächlich als "leeres Niveau auf dem Helium" mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung tritt;

--bei einer Verschiebung des 2s-Niveaus durch das Vakuumniveau zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden Parameterisierungsschemen führt.

Alle drei Forderungen werden durch folgenden Ansatz erfüllt:

$$\begin{aligned}
 V_{A2K}^S = \langle A2|K \rangle / 2 [& 2E_{A2} + 2U_{12} - J_{12} \\
 & + (\epsilon_K - E_{A2} - U_{12}) \langle n_{A1\uparrow} \rangle \\
 & + (\epsilon_K - E_{A2} - U_{12} + J_{12}) \langle n_{A1\downarrow} \rangle] \\
 & \text{----- (2.45).}
 \end{aligned}$$

So gilt für den ionischen Zustand der Konfiguration $1s^+$:

$$\langle n_{A1\uparrow} \rangle \approx 1; \quad \langle n_{A1\downarrow} \rangle \approx 0;$$

$$\begin{aligned}
 V_{A2K}^{\uparrow} & \approx \langle A2|K \rangle / 2 [E_{A2} + U_{12} - J_{12} + \epsilon_K] \\
 & \approx \langle A2|K \rangle / 2 [\epsilon_{A2}^{\uparrow} + \epsilon_K];
 \end{aligned}$$

$$V_{A2K}^{\downarrow} \approx \langle A2|K \rangle / 2 [E_{A2} + U_{12} + \epsilon_K] \approx \langle A2|K \rangle / 2 [\epsilon_{A2}^{\downarrow} + \epsilon_K];$$

und für den Grundzustand $1s^2$:

$$\langle n_{A1\uparrow} \rangle = \langle n_{A1\downarrow} \rangle \approx 1;$$

$$V_{A2K}^S = \langle A2|K \rangle \epsilon_K.$$

Die Nichtdiagonalelemente der Determinante der Säkulargleichung sind beim ESEO gegeben durch

$$V_{AiK} - E\langle Ai|K\rangle .$$

Im Fall des 2s-Niveaus ($i=2$) und der Metallenergie $E = \epsilon_K$ ergibt sich mit obiger Parameterisierung sodann ein sehr kleiner Wert hierfür.

Ein kontinuierliches Ansteigen der Besetzungszahl $\langle n_{A1\downarrow} \rangle$ führt also zu einem Anstieg der 2s-Energien ϵ_{A2}^s und zu einer ebenfalls kontinuierlichen Verringerung der 2s-Kopplungen.

2.4 Die Potentialkurven der Modellsysteme Kupfer(110)/Helium und Caesium/Helium

In diesem Unterkapitel werden die Potentialkurven der beiden Modellsysteme für Auger-Neutralisation (Cu/He) und Auger-Abregung (Cs/He) unter Verwendung des effektiven, selbst-konsistenten Einelektronenoperators (ESEO) ermittelt.

2.4.1 Grundzustandskurven

Die Potentialkurven des Heliums mit Konfiguration $1s^2$ vor den Metalloberflächen sind in den Abbildungen F2.22 und F2.23 dargestellt. Im Fall des Kupfers werden verschiedene Basissätze diskutiert:

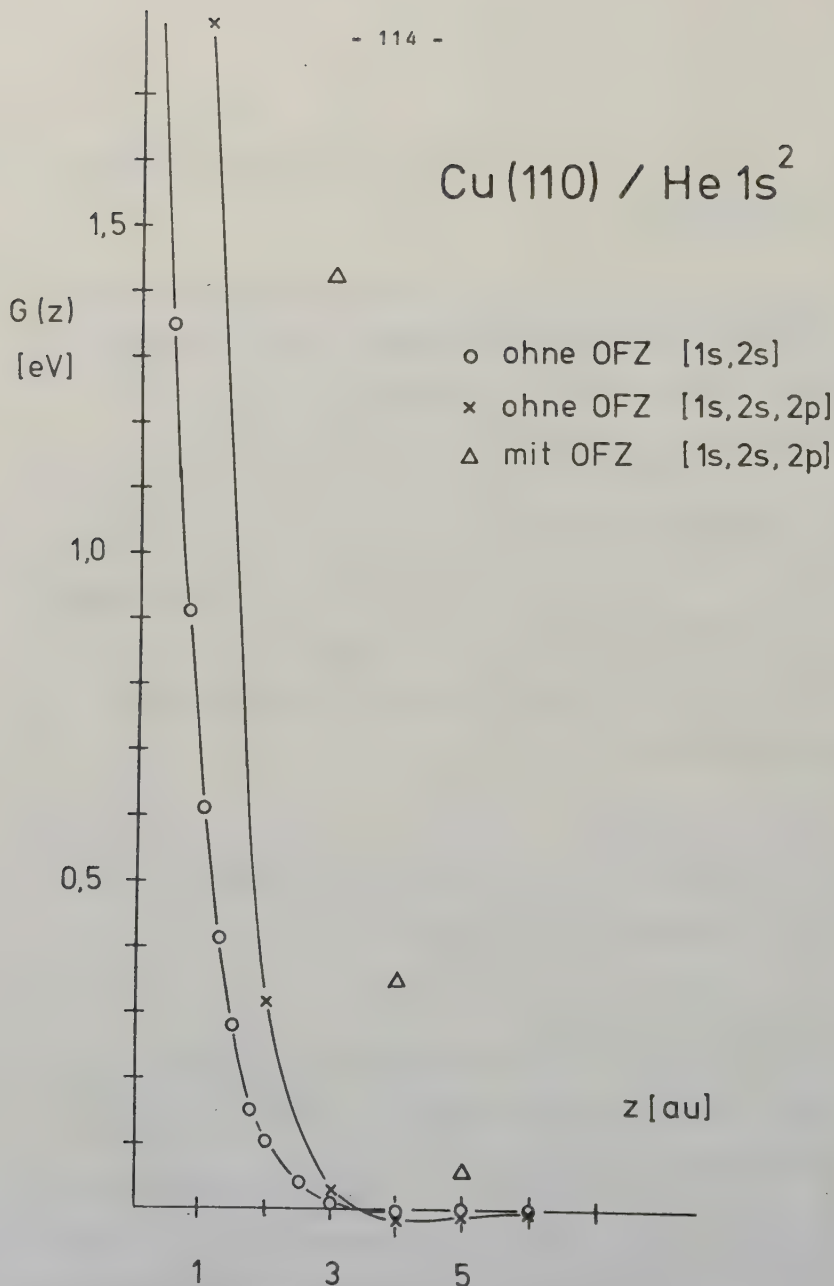
--Basissatz $\{1s, 2s\}$:

Auf dem Helium wird die lokale Basis der Gleichung 2.19 (siehe auch Tabelle T2.3) verwendet.

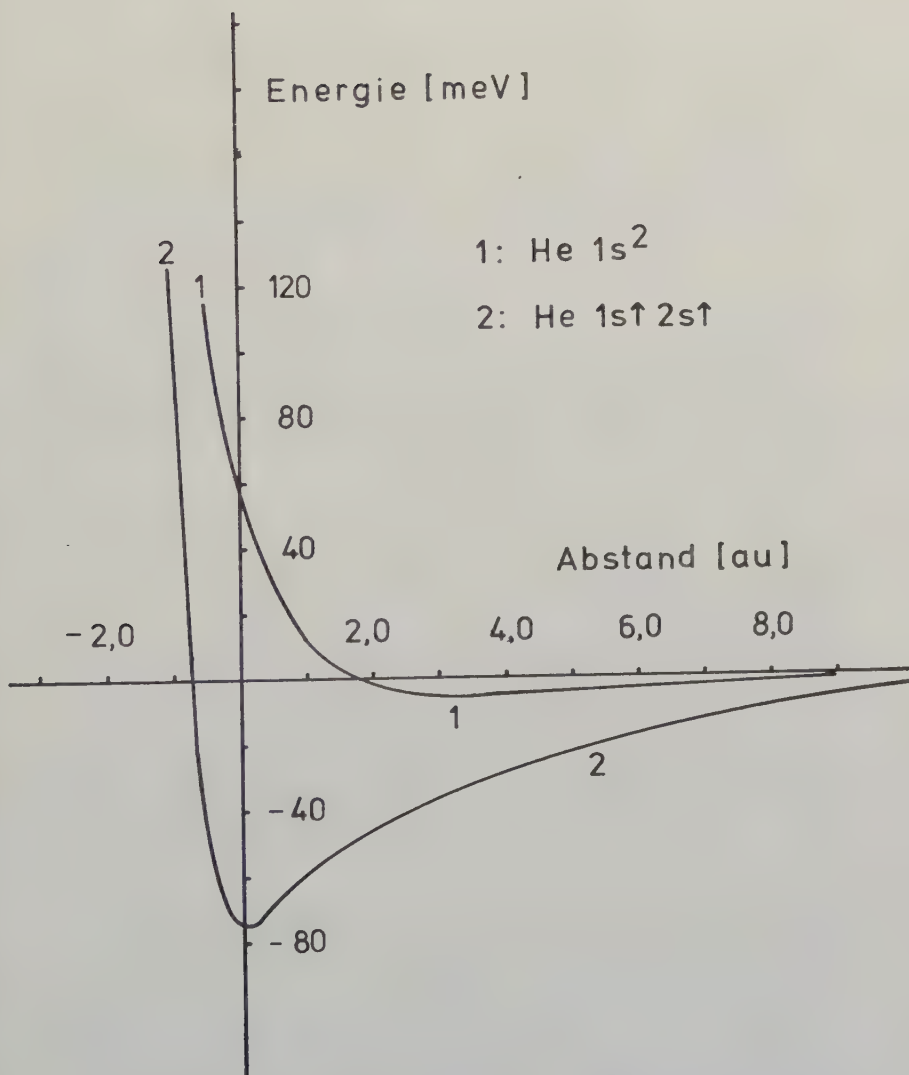
--Basissatz $\{1s, 2s, 2p\}$:

Zusätzlich zu den $1s$ - und $2s$ -Funktionen wird auf dem Helium eine $2p_z$ -Funktion eingeführt. Außerdem erhalten die $1s$ -Funktionen verschiedene Ortsanteile. Die $1s$ -Funktion der Spinrichtung $\uparrow$ (diese ist im ionogenen Anfangszustand ebenfalls besetzt) erhält den Slaterexponenten 2,0 die andere jedoch einen Exponenten von 1,688. Dieser entspricht dem von Clementi für den He-Grundzustand in einer RHF-Rechnung

Cu(110) / He $1s^2$



F2.22 Grundzustandshelium auf einer Kupfer-(110)-Oberfläche (on top Platz). Abhängigkeit der Gesamtenergie G vom Abstand z .



F2.23 Grundzustandshelium und Metastabiles ($M_s=1$) auf einer Caesiumoberfläche. Abhängigkeit der Gesamtenergien vom Abstand.

ermittelten Exponenten /34/. Der erweiterte Basissatz ist auf Grund von Überlegungen eingeführt worden, die sich auf die spektrale Verteilung der Auger-Übergangsraten beziehen. (Im Kapitel 3.5.4 wird der Slaterexponent der 2p-Funktion sowie ihre Rumpfenenergie und die Repulsionsintegrale angegeben.)

Darüber hinaus wird eine Rechnung vorgestellt, bei der zusätzlich ein Oberflächenzustand (OFZ) des Kupfers eingeführt wird. Dieser setzt sich aus 4p-Orbitalen zusammen und wird im Kapitel 3.5.5 näher beschrieben.

Die Potentialkurve des Heliumgrundzustands bezüglich der Kupferoberfläche besitzt neben einem flachen, schwach ausgeprägten Minimum einen stark ansteigenden repulsiven Teil. Bei Verwendung des Basissatzes {1s,2s} erhalten wir ein Minimum von 2 meV bei einem Abstand von ca. 5 au (ca. 6,6 au bezüglich der ersten Atomlage und 5,4 au zur Jelliumkante). Im Fall des Basissatzes {1s,2s,2p} ohne Oberflächenzustand erhöht sich die Bindungsenergie auf ca. 5 meV. Die Unterschiede die sich aus den beiden Basissätzen ergeben, erklären sich in erster Linie aus der veränderten 1s↓-Funktion. Im erweiterten Basissatz besitzt diese größere Überlappintegrale mit den Metallfunktionen. Daher setzt nun der repulsive Anteil der Potentialkurve bei größeren Abständen ein. Durch die Einführung des Oberflächenzustands wird die Elektronendichte vor dem Metall (vor allem bei großen Abständen) stark erhöht. Daher setzt die repulsive

Wechselwirkung bei noch größeren Abständen ein.

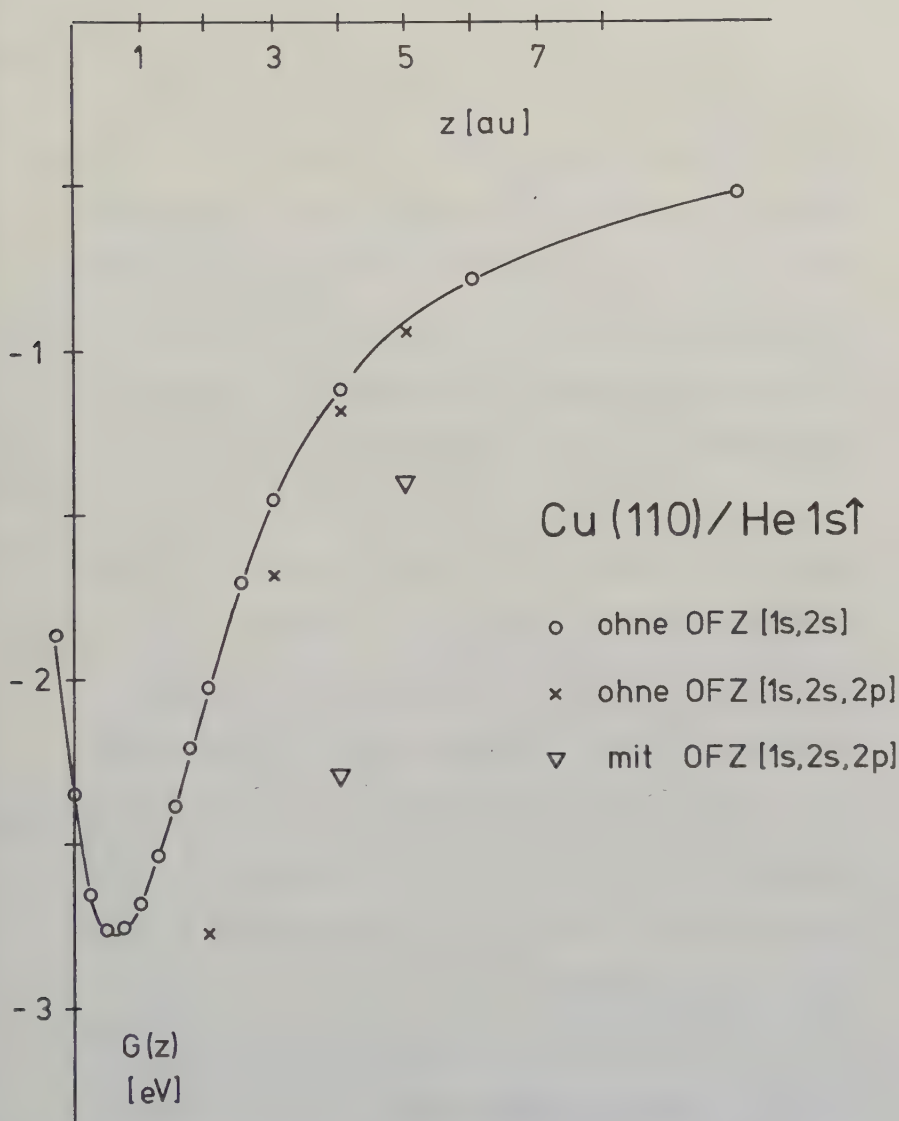
Experimentell kann die Wechselwirkung durch Diffraktion eines Helium-Atomstrahls an Einkristalloberflächen untersucht werden. Für die Kupferoberfläche ergibt sich ein Minimum von 6 meV /35/. Theoretische Berechnungen der Potentialkurve erfolgten im Dichteformalismus /36/ und in einem modifizierten HF-Verfahren /32/, bei dem zusätzlich van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Harris und Liebsch /37/ haben aus den experimentellen Daten der He-Kupfer-(110)-Streuung ein Heliumpotential konstruiert, das ein Minimum von 6,2 meV besitzt. Der Abstand des Minimums zur ersten Atomlage beträgt 5,7 au. Dabei ist allerdings zu beachten, daß eine absolute Festlegung des Abstands relativ zur ersten Atomlage aus dem Experiment nicht möglich ist. Zaremba und Kohn /32/ erhalten für Kupfer ein Minimum von 5 meV bei einem Abstand von ca. 6,6 au von der Jelliumkante (8,2 au zur ersten Atomlage).

An dieser Stelle sei auf eine Arbeit von Drakova, Doyen und Trentini verwiesen. Darin werden (unter Verwendung des von Doyen entwickelten Modelloperators (Kapitel 2.2)) Potentialkurven und Korrugationen für verschiedene Übergangsmetalloberflächen mit Edelgasatomen untersucht. Die Ergebnisse zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Resultaten der Diffraktionsexperimente.

Für die Caesiumoberfläche erhalten Zaremba und Kohn eine Bindungsenergie von ca. 0,4 meV bei einem Abstand von 9,5 au vor der Jelliumkante. In der vorliegenden Arbeit wird ein sehr flaches Minimum von 5meV bei einem Abstand von ca. 3,5 au zur Sommerfeldkante (5,3 au zur Jelliumkante) ermittelt.

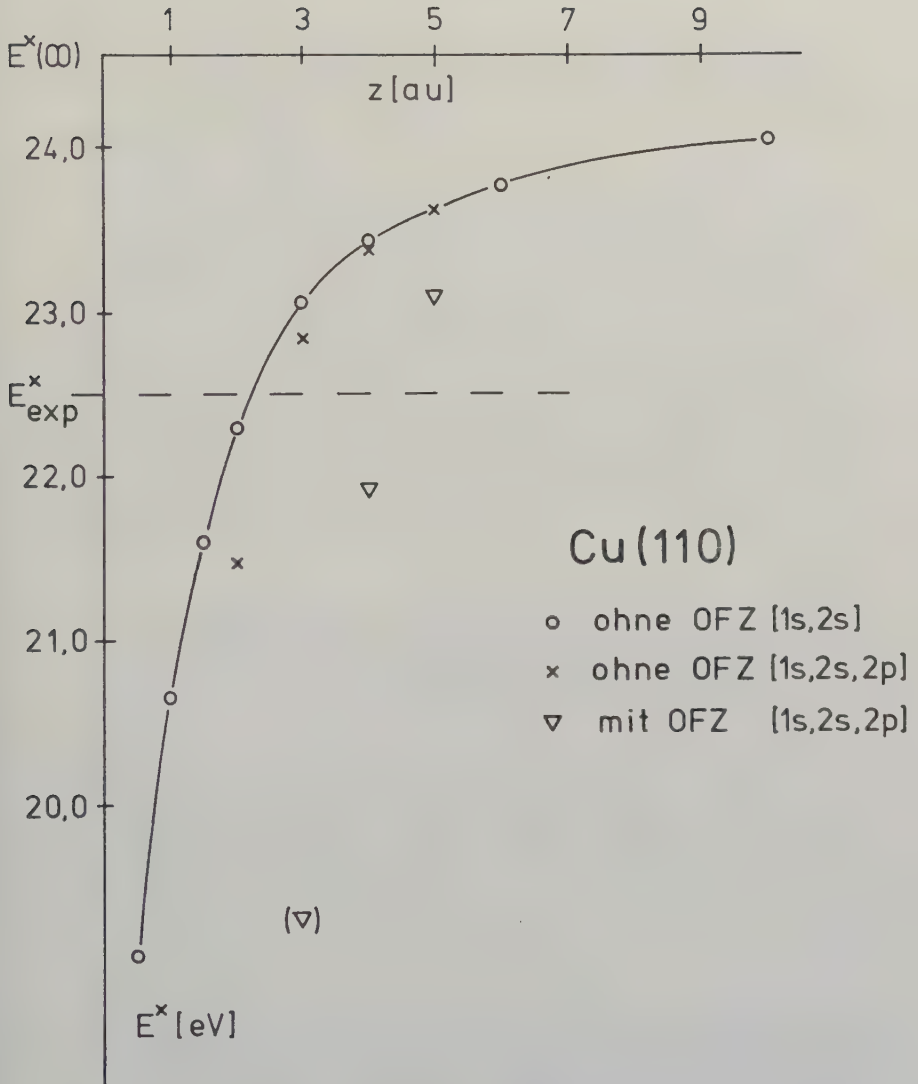
2.4.2 Die Potentialkurven der Anfangszustände

Im Fall des Kupfers liegt ein Ion der Konfiguration $1s\uparrow$, im Fall des Caesiums ein Angeregtes der Konfiguration $1s\uparrow 2s\uparrow$ vor. Die Potentialkurven sind in den Figuren F2.23 und F2.24 gezeigt.



F2.24 Heliumion vor einer Kupfer-(110)-Oberfläche (on top Platz). Abhängigkeit der Gesamtenergie G vom Abstand z .

Für das Kupfer werden wiederum zwei Basissätze und ein Oberflächenzustand diskutiert (siehe 2.4.1). Für den Basissatz $\{1s, 2s\}$ erhalten wir ein Minimum bei $Z=0,6$ au (also 2,21 au vor der ersten Atomlage). Die Bindungsenergie beträgt 2,77 eV. Im Fall des Basissatzes $\{1s, 2s, 2p\}$ ergeben sich bei kleinen Abständen ($Z < 2$ au) starke Abweichungen. Durch die Einführung des $2p_z$ -Orbitals wächst der Gesamtüberlapp zwischen Metall und Helium stark an, sodaß bei kleinen Abständen der Gültigkeitsbereich des ESEO überschritten wird. Aus der Differenz der Potentialkurven des Anfangs- und Endzustands ergibt sich die effektive Anregungsenergie $E^*(Z)$. Diese ist für Kupfer in Abbildung F2.25 dargestellt. Asymptotisch entspricht die Anregungsenergie mit 24,56 eV dem ersten Ionisationspotential des Grundzustandsheliums. Durch die Bildkraft wird die Gesamtenergie des ionogenen Anfangszustands schon bei großen Abständen stark abgesenkt. Daher ist die effektive Anregungsenergie bei 10 au vor der Sommerfeldkante um 0,5 eV zurückgegangen. Aus der maximalen kinetischen Energie des experimentellen Spektrums errechnet sich eine effektive Anregungsenergie von ca. 22,5 eV. Daraus ergeben sich Übergangsabstände von 2,2 bis 2,7 au relativ Sommerfeldkante für eine Kupferoberfläche ohne Oberflächenzustand. Mit Oberflächenzustand ergibt sich ein Abstand von 4,3 au (bezüglich Sommerfeldkante). Folglich sind die uns in dieser Arbeit interessierenden Abstände größer als 2 au und liegen damit im Gültigkeitsbereich des ESEO. Die Bindungsenergie des Heliumions ist weder experimentell noch



F2.25 Auger-Neutralisation eines Heliumions ($1s^+$) vor einer Kupfer-(110)-Oberfläche. Abhängigkeit der effektiven Anregungsenergie E^* vom Abstand z (siehe Gleichung 1.17).

theoretisch ermittelt worden. Aus dem Auger-Abregungs-experiment in der Gasphase /39/ ist allerdings bekannt, daß der metastabile Triplett-Zustand des Heliums vergleichbare Bindungsenergien besitzt wie das Lithiumatom. Infolgedessen kann mit theoretischen Berechnungen der Chemisorptionsenergie des Lithiums auf Metallen verglichen werden. Ab initio Cluster-Rechnungen wurden für das System Lithium/Aluminium (111) vorgenommen, wobei das Lithium als einfach positiv geladenes Ion vorliegt. Die berechneten Bindungsenergien B und Minimumsabstände (d) sind in der Tabelle T2.11 dargestellt.

T2.11 Bindungsenergie B (eV) und Gleichgewichtsabstand d [au] für Li/Al(111)

	B	d	
Cox, Bauschlicher/40/	1,88	4,44	relativ erster Atomlage
Lang, Williams /41/	1,3	2,5	relativ Jelliumkante

($r_s=2$)

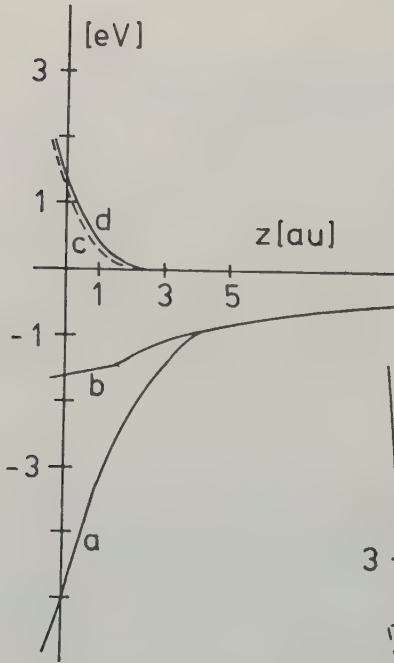
Die Cluster-Rechnungen von Cox und Bauschlicher vernachlässigen (bzw. unterschätzen sehr stark) die Bildkrafteffekte, wohingegen die Jelliumrechnung von Lang und Williams die Einflüsse der quasipunktförmigen Metallrümpfe nicht berücksichtigt. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß

die theoretischen Bindungsenergien ca. 1 eV kleiner sind als der experimentell für das System Li auf Wolfram beobachtete Wert von 2,7 eV /42/.

Die vom Autor durchgeführte Rechnung enthält beide Effekte und kommt deshalb dem experimentellen Wert sehr nahe. Der Gleichgewichtsabstand relativ zur Jelliumkante ist für die vorliegende Rechnung mit 1 a.u. kleiner als der von Lang und Williams errechnete, was aber ebenfalls plausibel ist. Der He^+ -Rumpf enthält weniger Elektronen als der Li-Rumpf, d.h., die Repulsion auf Grund des Metall-Rumpf-Überlapp ist geringer für He^+ .

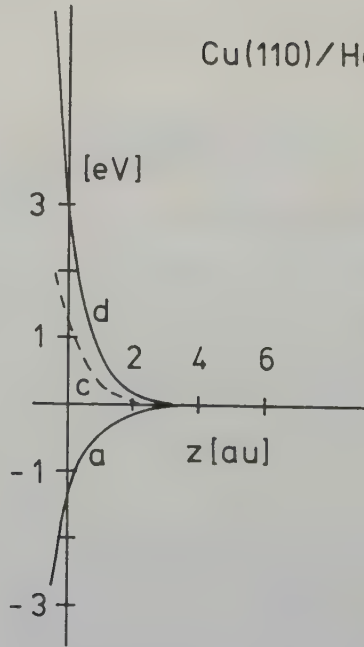
In Abbildung F2.26 wird abschließend für den Basisatz $\{1s, 2s\}$ die Bindungsenergie aufgeschlüsselt nach elektronischem Anteil ΔE_{e1} , der Repulsion $1/|R_A - R_M|$ des Heliumkerns mit der positiven Hintergrundladung und dem Dipolpotential des Heliumkerns. Das Dipolpotential ist selbstverständlich für beide Heliumkonfigurationen identisch. Die Repulsion $1/|R_A - R_M|$ ist für den Grundzustand doppelt so groß wie für das Ion (siehe Kapitel 2.3.3). Der attraktive elektronische Anteil der Bindungsenergie besitzt für das Ion einen langreichweitigen Bildkraftbeitrag. Neben diesem führt das attraktive Potential des Ions bei kleinen Abständen zu einer weiteren energetischen Absenkung. (Diese ist die Differenz zwischen der elektronischen Gesamtenergie und dem Bildkraftanteil der ionischen Konfiguration.) Wir erhalten

Cu(110)/He1s↑



- a ΔE_{el}
- b V_{im}
- c v_d
- d $1/|R_A - R_M|$

Cu(110)/He1s²



F2.26 Grundzustandshelium und Heliumion auf einer Kupfer-(110)-Oberfläche. Beiträge zu den Gesamtenergien und deren Abstandsabhängigkeit.

folglich für die ionische Kurve bei großen Abständen ein klassisches Bildkraftpotential ($\propto 1/4Z$). Für kleine Abstände (2-4 au) ergibt sich zunächst eine zusätzliche Attraktion durch Delokalisierung der Metallelektronen auf dem Helium. Für noch kleinere Abstände ergeben sich repulsive Beiträge durch Dipolschicht und dem Potential $1/|R_A - R_M|$.

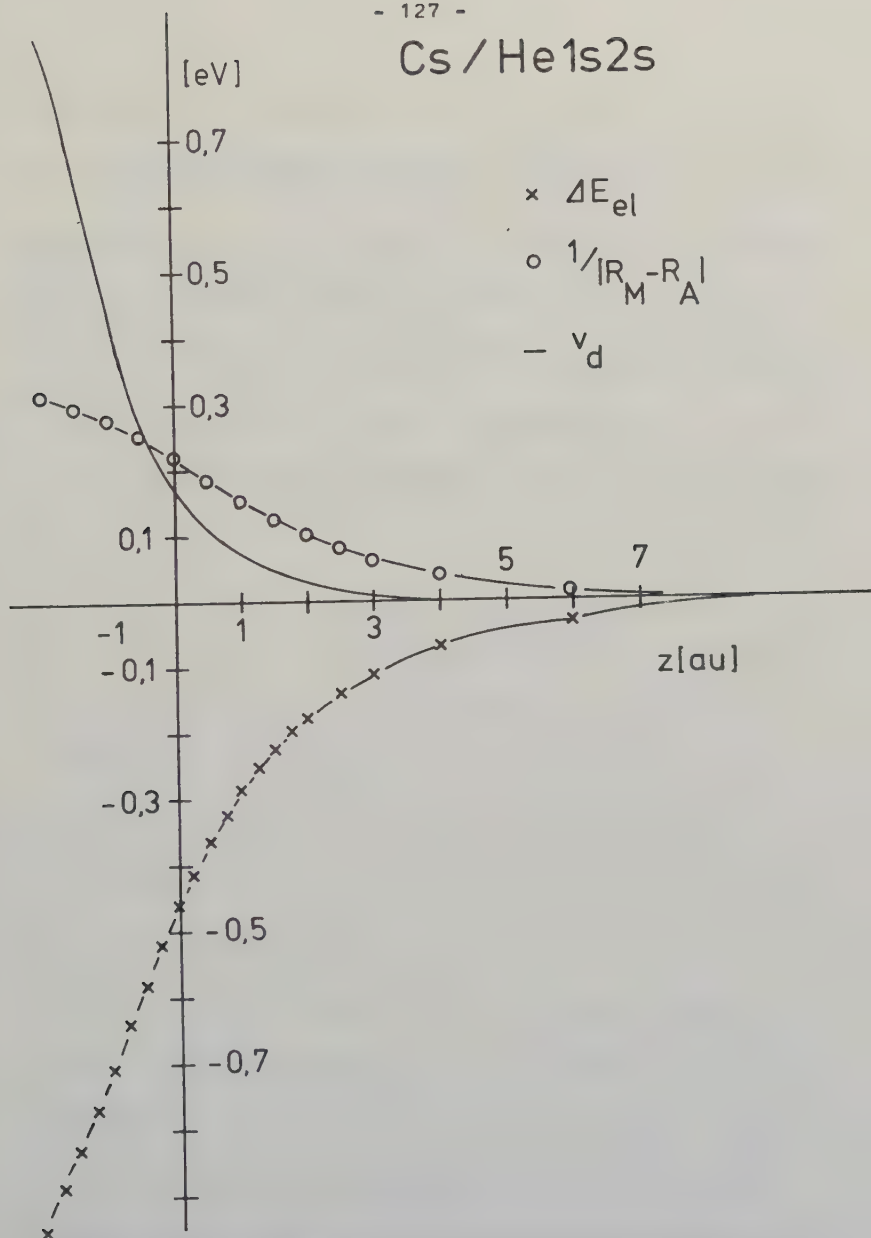
Beim Grundzustand gibt es keinen Bildkraftanteil, sodaß die Attraktion ΔE_{el} erst bei Abständen von ca. 10 au einsetzt. Für große Abstände ($Z > 4$ au) ist die Attraktion größer als die Repulsion durch die Hintergrundladung (das Dipolpotential ist vernachlässigbar). Dies beruht auf der Wechselwirkung der Heliumelektronen mit den unbesetzten Zuständen des Metalls. Diese haben (auf Grund ihrer größeren Einteilchenenergie) vor der Oberfläche einen kleineren exponentiellen Abfall als die besetzten Metallfunktionen und treten daher bevorzugt mit dem Helium in Wechselwirkung. Für kleine Abstände wächst der elektronische Anteil ΔE_{el} stark an. Durch Delokalisierung im Metall können die Elektronen auf dem Helium ihre gegenseitige Repulsion vermindern. Dieser Energiegewinn wird jedoch von den repulsiven Beiträgen überkompensiert, sodaß insgesamt Repulsion eintritt.

Die Potentialkurve des angeregten Heliums ($1s^1 2s^1$) mit der Caesiumoberfläche ist in Abbildung F2.23 dargestellt. Wie bei der Grundzustandsrechnung wurde der Basisatz $\{1s, 2s\}$ auf dem Adteilchen verwendet. Wir erhalten

ein Minimum bei 0,0 au bezüglich Sommerfeld- und 1,75 au bezüglich Jelliumkante. Für eine Caesium-(110)-Oberfläche beispielsweise würde dies einem Abstand von 4,26 au entsprechen. Die Bindungsenergie beträgt 75 meV. Weder experimentell noch theoretisch ist die Bindungsenergie des angeregten Heliums auf Caesium bekannt. Man kann jedoch mit einer Modellrechnung von Puska, Nieminen und Manninen /43/ vergleichen. Dabei werden die Atome der Ordnungszahlen eins (Wasserstoff) bis zehn (Neon) in ein homogenes Elektronengas variabler Elektronendichte n_0 eingebettet und die Änderung der Gesamtenergie im Dichteformalismus berechnet. Für das Lithiumatom werden Bindungsenergien von ca. 0,6 eV bei einer Elektronendichte von ca. $0,5 \times 10^{-3}$ au gefunden. Wir können nun aus der Ladungsverteilung des Sommerfeldmodells die Elektronendichte im Gleichgewichtsabstand bestimmen und erhalten für Kupfer $2,8 \times 10^{-3}$ und für Caesium $0,2 \times 10^{-3}$ au. Eine Korrelation der Elektronendichte am Minimum mit derjenigen Dichte, bei der der Energiegewinn durch Einbettung maximal ist, bleibt daher fragwürdig.

Abschließend ist in Abbildung F2.27 eine Aufspaltung der verschiedenen Beiträge zur Gesamtenergie für das System Cs/He gezeigt. Die Absenkung der elektronischen Energie ΔE_{el} wird dominiert von der attraktiven Wechselwirkung des besetzten 2s-Niveaus mit den unbesetzten Metallzuständen. Da die Elektronendichte des ungestörten Metalls und damit auch die Ladungsdichte der positiven Hintergrundladung klein

Cs / He1s2s



F2.27 Metastabiles Helium ($M_g=1$) auf einer Cesiumoberfläche.

Beiträge zur Gesamtenergie und deren Abstandsabhängigkeit.

sind, kann die Repulsion zwischen Heliumkern und Hintergrundladung ($1/|R_A - R_M|$) diese Attraktion nicht kompensieren. Der wesentliche Anteil zur Repulsion ergibt sich durch das Potential der Dipolschicht. Auf Grund der kleinen kinetischen Energie (großen Wellenlänge) der Metallelektronen im Potentialtopf des Sommerfeldmodells und der kleinen Austrittsarbeit haben die Metallelektronen eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche. Damit ist die Ladungstrennung in der Dipolschicht groß und das zugehörige Potential für den Heliumkern im Vergleich zur elektronischen Energie stark repulsiv.

3. DIE AUGER-RATE

3.1 Berechnung des Matrixelements $T'_{FI} = \langle F|V|I \rangle$

Gemäß den Ausführungen des Kapitels 1 (Gleichung 1.10) ist die Übergangsrate R_{FI} des Anfangszustands $|I\rangle$ in den Endzustand $|F\rangle$ gegeben durch das ortsabhängige Matrixelement $T'_{FI}(Z) = \langle F|V|I \rangle$:

$$R_{FI} = 2 \pi |\langle F|V|I \rangle|^2 \delta(G_I - G_F) \quad \text{-----}(3.1).$$

Wobei G_I und G_F die Totalenergien des Anfangs- und Endzustands darstellen sollen. Der Anfangszustand ist im Fall der Auger-Neutralisation gegeben durch ein Heliumion der Konfiguration $1s$, im Fall der Auger-Abregung jedoch durch die Konfiguration $1s2s$. (Bei den numerischen Rechnungen werden gemäß Abbildung F3.1 die Konfigurationen $1s^\uparrow$ und $1s^\uparrow 2s^\uparrow$ gewählt.) Das Metall befindet sich im Grundzustand, d.h. es sind keine Elektron-Loch-Paare angeregt. Alle Endzustände haben auf dem Helium die Konfiguration $1s^2$ und ein freigesetztes Elektron $|\epsilon\rangle$ der kinetischen Energie ϵ . Die numerischen Rechnungen werden so durchgeführt, daß die Auger-Neutralisations-Endzustände im Metall zwei Löcher aufweisen, diejenigen der Auger-Abregung jedoch nur eines (siehe Figur F3.1). Die Anregung zusätzlicher Elektron-Loch-Paare und Emission mehrerer Elektronen bleibt bei den

numerischen Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt. Der Formalismus (und das Computer-Programm) gestattet prinzipiell die Berechnung solcher "shake-up"-Prozesse. Der dafür notwendige numerische Aufwand übersteigt jedoch den Rahmen der vorliegenden Dissertation, die hauptsächlich mit der grundsätzlichen Entwicklung des Formalismus (und des Programms) befaßt ist.

Die Zustände $|\epsilon\rangle$ der freigesetzten Elektronen werden angenähert durch ebene Wellen, oder genauer, durch Eigenfunktionen des Sommerfeldmodells. Der Einfluß der zurückbleibenden Löcher auf den asymptotischen Endzustand des emittierten Elektrons, der bei atomaren und molekularen Auger-Prozessen von entscheidender Bedeutung ist (vgl. Kap. A1), ist bei Auger-Prozessen an Metalloberflächen vernachlässigbar. Das kann man sich qualitativ folgendermaßen klarmachen: Wenn wir beispielsweise eine Bandbreite von 10 eV annehmen, so ergibt sich daraus eine mittlere Verweilzeit von $6,582 \times 10^{-17}$ sec für die gebildeten Löcher an der Metalloberfläche. Die freigesetzten Elektronen haben kinetische Energien ϵ die unter 20 eV liegen, d.h. während der mittleren Verweilzeit der Löcher bewegt sich ein freigesetztes Elektron maximal 3,3 au. Danach sind die Löcher delokalisiert, sodaß sich das emittierte Elektron nicht mehr in einem coulombartigen Potential bewegt.

Anfangs- und Endzustände werden unter Verwendung des

Operators H_0 (siehe Gleichung 2.42) berechnet. Die Koppelung des freien Kontinuums $|\epsilon\rangle$ an die Metall- und Adniveaus wird zur Berechnung der Endzustände vernachlässigt. Dies entspricht der von Howat, Aberg und Goscinski (siehe Kapitel A1.1) gemachten Näherung des sogenannten "single-channel coupling". Damit gilt:

$$\begin{aligned} H_0 |D\rangle &= G_I |D\rangle; \\ H_0 |F\rangle &= G_F |F\rangle \end{aligned} \quad \text{-----}(3.2).$$

Die Energie G_F des Endzustands setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie ϵ des abgegebenen Elektrons und der Energie G_f' des N-1 Elektronen enthaltenden Restsystems:

$$G_F = G_f + \epsilon \quad \text{-----}(3.3).$$

Alle Endzustände und der Anfangszustand werden nun in getrennten UHF-Rechnungen ermittelt (volles Δ SCF-Verfahren). Dabei ergibt sich für jeden Zustand eine Slaterdeterminante aus Elektronenfunktionen, die lediglich dieser Rechnung zuzuordnen sind. Verschiedene Endzustände ergeben sich also z.B. nicht aus bloßem Umbesetzen einmal berechneter Einelektronenfunktionen (Hartree-Fock-Koopmans-Verfahren). Der Anfangszustand der Auger-Abregung wird im verwendeten vollständigen Δ SCF-Verfahren folgendermaßen bezeichnet:

$$|I\rangle = |1\hat{s}\uparrow, 2\hat{s}\uparrow, \hat{K}1\uparrow \dots \hat{K}F\uparrow\rangle. \text{ Wobei } 1\hat{s}\uparrow \text{ der HF-Einelektronen-}$$

Zustand der 1s-Funktion mit Spin $\uparrow$ dieser Anfangszustandsrechnung bedeutet, während $\hat{K}F\downarrow$ den obersten besetzten Metallzustand mit Spin $\downarrow$ darstellt. Das Zeichen $\wedge$ soll also die Elektronenfunktionen der Anfangszustandsrechnung darstellen. Diese sind verschieden von den entsprechenden Funktionen (ohne $\wedge$ der mit $\sim$).

Für einen Auger-Neutralisations-Endzustand mit Löchern in den Metallniveaus $m\uparrow$ und $n\downarrow$ gilt,

$$|F\rangle = |\tilde{1}s\uparrow, \tilde{1}s\downarrow, \tilde{K}1\uparrow \dots \underline{\tilde{m}}\uparrow \dots \underline{\tilde{n}}\downarrow \dots \tilde{K}F\downarrow, \tilde{\epsilon}\uparrow\rangle ;$$

wobei die Löcher im Metall nicht durch Auslassung, sondern durch Unterstreichen gekennzeichnet sind. Alle Einelektronenfunktionen der Endzustände besitzen die Tilde $\sim$. Da die Ankopplung der ebenen Welle im Übergangsoperator V enthalten ist, ist diese Funktion für gegebene kinetische Energie ϵ für alle Zustände gleich.

$$|\epsilon\rangle = |\hat{\epsilon}\rangle = |\tilde{\epsilon}\rangle \quad \text{-----}(3.4).$$

Der Überlapp mit den Metallfunktionen ist somit gleich Null, während die Überlapps $\langle \epsilon | A_i \rangle$ mit den lokalen Funktionen des Adteilchens endliche Werte annehmen:

$$\langle \epsilon | K i \rangle = 0;$$

$$\langle \epsilon | A i \rangle \neq 0;$$

$$|A1\rangle = |1s\rangle; |A2\rangle = |2s\rangle; |A3\rangle = |2p_z\rangle$$

----- (3.5).

Der Operator V beschreibt nun die Ankopplung des freien Elektrons $|\epsilon\rangle$ an die gebundenen Zustände (des Metalls und des Adteilchens). V kann beispielsweise in der orthogonalen Basis der HF-Einelektronenfunktionen $|\hat{i}\rangle$ der Anfangszustands-Rechnung formuliert werden:

$$V = \sum_{i,s} \langle \epsilon s | V | \hat{i} s \rangle C_{\epsilon s}^+ C_{i s} + \langle \hat{i} s | V | \epsilon s \rangle C_{i s}^+ C_{\epsilon s}$$

$$+ \sum_{i,j,k,s,t} (\epsilon s \hat{i} s | \hat{j} t k t) C_{\epsilon s}^+ C_{j t}^+ C_{k t} C_{i s} + (\hat{i} s \epsilon s | \hat{j} t k t) C_{i s}^+ C_{j t}^+ C_{k t} C_{\epsilon s}$$

----- (3.6).

Hierbei sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren z.B. des Zustands $|\hat{i} s\rangle$ gekennzeichnet durch $C_{i s}^+$ und $C_{i s}$.

Die ersten zwei Zeilen beschreiben Übergänge auf Grund eines effektiven Einteilchenpotentials $v = -1/R_A - 1/R_M$. Dieses Potential kann nur dann Zweielektronenübergänge vermitteln, wenn die Wellenfunktionen während des Überganges relaxieren. Beiträge dieses Typs werden deshalb im folgenden

als relaxationsinduzierte Übergänge (relaxation induced transitions, RIT) bezeichnet. Entsprechende Terme werden von Howat, Aberg und Goscinski /44/ für Augerübergänge (Kap. A1.1) und von Miller, Slocumb und Scheafer /45/ für Penningprozesse diskutiert (Kapitel A2.1).

Die Zeilen drei und vier der Gleichung 3.6 stellen die üblichen Auger-Matrixelemente dar. Sie beschreiben Übergänge auf Grund der korrelierten Bewegung der Elektronen. Beiträge dieses Typs werden daher in der vorliegenden Arbeit unter dem Begriff korrelationsinduzierte Übergänge (correlation induced transitions, CIT) zusammengefaßt.

Die Eielektronenfunktionen werden nun als Linearkombination der Basisfunktionen $|js\rangle$ dargestellt:

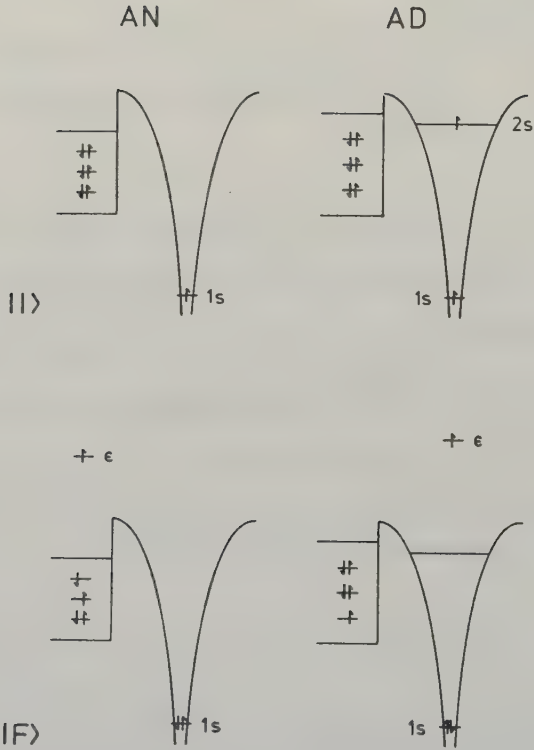
$$|\hat{i}s\rangle = \sum_j \hat{A}_{ji}^s |js\rangle \quad \text{-----}(3.7).$$

Damit können nun die Matrixelemente der Gleichung 3.6 auf entsprechende Größen der Basis zurückgeführt werden. Abschließend gilt für das Matrixelement $\langle F|V|I\rangle$ der Gleichung 3.1:

$$\begin{aligned}
 \langle F|V|I \rangle = & \sum_{i,j,s} \hat{A}_{ji}^s \langle \epsilon s|v|js \rangle \langle F|C_{\epsilon s}^+ C_{is}|I \rangle \\
 & + \sum_{\substack{i,j,k \\ l,m,n \\ s,t}} \hat{A}_{li}^s (\hat{A}_{mj}^t)^* \hat{A}_{nk}^t (\epsilon s|s|mtnt) \\
 & \times \langle F|C_{\epsilon s}^+ C_{jt}^+ C_{kt} C_{is}|I \rangle
 \end{aligned}
 \quad \text{----- (3.8).}$$

Man beachte, daß sich die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren auf die Einelektronenbasis des Anfangszustands $|I\rangle$ beziehen. Nach ihrer Einwirkung auf den Anfangszustand erhält man Slaterdeterminanten $|I'\rangle$, die sich aus Einelektronenfunktionen des Anfangszustands $|\hat{i}s\rangle$ zusammensetzen. Für deren Überlapp mit dem Endzustand, der als Slaterdeterminante von Einelektronen-Endzustands-Funktionen $|\hat{j}s\rangle$ anzusehen ist, gilt nach Löwdin /46/:

$$\begin{aligned}
 \langle F|I' \rangle &= \\
 & \langle \tilde{j}_1^\uparrow \dots \tilde{j}_N^\uparrow, \tilde{j}_{N+1}^\downarrow \dots \tilde{j}_{N+M}^\downarrow | \hat{i}_1^\uparrow \dots \hat{i}_N^\uparrow, \hat{i}_{N+1}^\downarrow \dots \hat{i}_{N+M}^\downarrow \rangle \\
 &= \\
 & \left| \begin{array}{cc} \langle \tilde{j}_1^\uparrow | \hat{i}_1^\uparrow \rangle \dots \langle \tilde{j}_1^\uparrow | \hat{i}_N^\uparrow \rangle & \langle \tilde{j}_{N+1}^\downarrow | \hat{i}_{N+1}^\downarrow \rangle \dots \langle \tilde{j}_{N+1}^\downarrow | \hat{i}_{N+M}^\downarrow \rangle \\ \langle \tilde{j}_N^\uparrow | \hat{i}_1^\uparrow \rangle \dots \langle \tilde{j}_N^\uparrow | \hat{i}_N^\uparrow \rangle & \langle \tilde{j}_{N+M}^\downarrow | \hat{i}_{N+1}^\downarrow \rangle \dots \langle \tilde{j}_{N+M}^\downarrow | \hat{i}_{N+M}^\downarrow \rangle \end{array} \right|
 \end{aligned}
 \quad \text{----- (3.9).}$$



F 3.1 Schematische Darstellung der Anfangs- und Endzustände. Das Metallsystem wird am Beispiel einer dreifachen Diskretisierung (siehe Kapitel 2.2.4) behandelt. Von den M^2 möglichen AN- und M möglichen AD-Endzuständen werden jeweils nur ein willkürlich herausgegriffenes Beispiel gezeigt.

Um Gleichung 3.9 zu erhalten, werden die Eielektronenfunktionen nach ihrer Spinrichtung sortiert. Dabei wird angenommen, daß N Zustände mit Spin $\uparrow$ und M Zustände mit Spin $\downarrow$ besetzt sind. Diese Anordnung führt dazu, daß anstelle einer Determinante der Dimension $(N+M) \times (N+M)$ ein Produkt zweier Determinanten der Dimensionen $N \times N$ und $M \times M$ erhalten wird.

3.2 Parameterisierung der Auger-Matrixelemente der Basisfunktionen

Die gewöhnlich in der Literatur (Kapitel A1) gemachte Näherung der Rate durch atomare Auger-Matrixelemente ist zur Behandlung von Kreuzübergängen sicher unangemessen. Daher muß hier ein grundsätzlich neues Verfahren zur Abschätzung der Matrixelemente von Kreuzprozessen eingeführt werden. Hierzu werden die in Gleichung 3.8 auftretenden Basisintegrale so parameterisiert, daß sie auf entsprechende Ausdrücke zurückgeführt werden, die im Abschnitt 2.2.3 für gebundene Zustände eingeführt wurden. Ziel ist ein konsistentes Modell, sowohl für die Chemisorption, als auch für (eventuell anschließende) Auger-Übergänge. Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichen, semiempirischen Behandlungen von Augerprozessen, die beispielsweise auf eine konsistente Berechnung von Augerenergien ϵ und Übergangsraten verzichten (siehe Kapitel A1.2, A1.3).

Die Zweielektronenterme von Gleichung 3.8 werden im ersten Schritt analog zur Mulliken-Vorschrift angenähert /27/:

$$\begin{aligned}
 \langle \epsilon s | s | m t n t \rangle = \\
 \langle \epsilon s | l s \rangle [\langle \epsilon s \epsilon s | m t n t \rangle + \langle l s l s | m t n t \rangle] / 2
 \end{aligned}
 \quad \text{-----} (3.10).$$

Die Funktion $|\epsilon s\rangle$ ist als Eigenfunktion des Sommerfeldmodells orthogonal zu allen Metall-Basisfunktionen $|Kks\rangle$, sodaß nur Integrale $\langle \epsilon s | Ais \rangle$ mit den lokalen Funktionen des Adteilchens Beiträge liefern. In diesem Fall steht in den eckigen Klammern von 3.10 neben dem Repulsionsintegral des delokalisierten Zustands $\langle \epsilon s \epsilon s | m t n t \rangle$ ein weiteres mit den lokalen Funktionen Ais . Daher ist in guter Näherung der erste Term vernachlässigbar. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle \epsilon s | s | m t n t \rangle &= 0, & \text{wenn } |l s\rangle &= |Kks\rangle; \\
 &= \langle \epsilon s | Ais \rangle \langle Ais Ais | m t n t \rangle / 2, & \text{sonst} \\
 & & \text{-----} (3.11).
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis kann alternativ ohne Verwendung der Mulliken-Näherung erhalten werden. Da der Augerübergang lokal auf dem Adteilchen erfolgt, können wir die ebene Welle $|\epsilon s\rangle$ nach dem lokalen Basissatz entwickeln:

$$\begin{aligned}
 &(\epsilon s | m t n t) \\
 &= \sum_i \langle A i s | \epsilon s \rangle (A i s | m t n t) \quad .
 \end{aligned}$$

(Man beachte, daß die ebene Welle als Eigenfunktion des Sommerfeldmodells zu den Metallzuständen orthogonal ist.) Das obige Repulsionsintegral kann analog zu den Vorschriften 2.29 bis 2.32 behandelt werden. Für $|s\rangle = |Ais\rangle$ ergibt sich direkt 3.11. Wenn $|s\rangle$ eine Metallfunktion $|Kks\rangle$ ist, erhalten wir den Überlappfaktor $\langle Ais | Kks \rangle$. Für die uns interessierenden großen Abstände sind folglich diese Beiträge klein und können vernachlässigt werden.

Von hier ab können wir auf die Näherungen des Kapitels zwei zurückgreifen:

$$\begin{aligned}
 &(AisAis | m t n t) \\
 &= (AisAis | A j t A k t) = (AisAis | A j t A j t) \delta_{jk} \\
 &\quad (\text{wenn } m, n \text{ Funktionen des Adteilchens sind;}) \\
 &= (AisAis | K k t K l t) = \sum_j \langle K k t | A j t \rangle \langle A j t | K l t \rangle \\
 &\quad \quad \quad \times (AisAis | A j t A j t) \\
 &\quad (\text{wenn } m, n \text{ Metallfunktionen sind;})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (AisAis | A j t K l t) = 1/2 \langle A j t | K l t \rangle (AisAis | A j t A j t) \\
 &\quad \times \left\{ 1 + \sum_k \frac{[(AisAis | A k t A k t)]}{[(AisAis | A j t A j t)]} (s_{Ak}^t)^2 \right\}
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } (S_{Ak}^t)^2 = \sum_1 |\langle \text{Akt} | \text{Klt} \rangle|^2$$

(für den gemischten Fall $m, n = \text{Metall- und Adfunktionen.}$)

----- (3.12).

Um nun zu den entsprechenden Matrixelementen des Einteilchenoperators zu gelangen, müssen wir uns überlegen, wie eine explizite Behandlung des freien Kontinuums $|\epsilon_s\rangle$ im Chemisorptionsmodell (ESEO) zu bewerkstelligen wäre. Die Kopplung zwischen den ebenen Wellen $|\epsilon_s\rangle$ und allen restlichen Funktionen $|is\rangle$ ist im ESEO gegeben durch die Matrixelemente $\langle \epsilon_s | H | is \rangle$. Diese müssen nun so gewählt werden, daß im asymptotischen Fall getrennter Teilsysteme (Metall- und Achteilchen) keine energetische Verschiebung des besetzten Niveaus $|is\rangle$ auftritt. Dies folgt aus der Wahl der Basis, die ohne Ankopplung des freien Kontinuums die separierten Teilsysteme möglichst gut beschreiben soll und daher die Wechselwirkung mit den ebenen Wellen $|\epsilon_s\rangle$ implizit schon enthält. Gemäß den Ausführungen des Kapitels (2.3.4) müßten sich also bei einer UHF-Rechnung für die getrennten Teilsysteme folgende Matrixelemente ergeben:

$$\langle \epsilon_s | H | is \rangle = \epsilon_{is}^0 \langle \epsilon_s | is \rangle \quad \text{----- (3.13).}$$

Nur $|is\rangle$ ist hierbei ein HF-Orbital. ϵ_{is}^0 ist die HF-Einteilchenenergie des Zustands $|is\rangle$ für asymptotischen Abstand der Teilsysteme voneinander:

$$\begin{aligned}\epsilon_{is}^0 &= E_{is}^0 + \sum_j \langle n_{j-s}^0 \rangle u_{ij} + \sum_j \langle n_{js}^0 \rangle (u_{ij} - j_{ij}) \\ &= E_{is}^0 + U_{el}\end{aligned}\quad \text{-----}(3.14).$$

Die Erwartungswerte $\langle n_{js}^0 \rangle$ sind im Fall ($R \rightarrow \infty$) entweder null oder eins, da der Index js sich auf HF-Orbitale bezieht. U_{el} beschreibe die gesamte Repulsion zwischen den Elektronen, während E_{is}^0 die Rumpfenenergie symbolisiere:

$$\begin{aligned}E_{is}^0 &= \langle is | -\nabla^2/2 - 1/R_A - 1/R_M | is \rangle \\ &= \langle is | -\nabla^2/2 + v | is \rangle\end{aligned}\quad \text{-----}(3.15)$$

$$\text{Mit } -\nabla^2/2 | \epsilon s \rangle = \epsilon | \epsilon s \rangle \quad \text{-----}(3.16);$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon s | v | is \rangle &= \langle \epsilon s | -\nabla^2/2 + U_{el} + v + \nabla^2/2 - U_{el} | is \rangle \\ &= \langle \epsilon s | H | is \rangle + \langle \epsilon s | \nabla^2/2 | is \rangle - U_{el} \langle \epsilon s | is \rangle \\ &= (\epsilon_{is}^0 - \epsilon - U_{el}) \langle \epsilon s | is \rangle \\ &= (E_{is}^0 - \epsilon) \langle \epsilon | is \rangle\end{aligned}\quad \text{-----}(3.17).$$

Auf Grund der Orthogonalität der Metallzustände zu den Funktionen $|\epsilon\rangle$ gilt abschließend:

$$\begin{aligned}\langle \epsilon s | v | i s \rangle &= \langle \epsilon s | A i s \rangle (E_{A i s}^0 - \epsilon); \\ &= 0 \quad ; \quad \text{für } | i s \rangle = | K i s \rangle\end{aligned}$$

----- (3.18).

Dies ist die sich aus den Modellvorstellungen notwendig ergebende Parameterisierung.

Da es sich bei allen Energien $E_{A i s}^0$ um Energien gebundener Zustände handelt und ϵ als kinetische Energie immer positiv ist, zeigt das Matricelement 3.18 in Abhängigkeit von ϵ keine Nullstellen. Neben dem linear ansteigenden Energiefaktor $(E_{A i s}^0 - \epsilon)$ geht lediglich der Überlapp ein, der die Wahrscheinlichkeitsamplitude für den Austritt eines Elektrons im Zustand $|A i s\rangle$ darstellt. Die spektrale Verteilung

$$\rho_{A i s}(\epsilon) = \sum_{\epsilon s} |\langle \epsilon s | A i s \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon)$$

----- (3.19).

wird deshalb in dieser Arbeit als Austrittsfunktion (escape function) des Orbitals $|A i s\rangle$ bezeichnet. Man beachte, daß die entsprechenden Überlapps auch in die Zweielektronenintegrale eingehen (Gleichung 3.10).

3.3 Die numerische Berechnung der Übergangsraten

(Beschreibung der Struktur der Computerprogramme)

Eine realistische Berechnung der Auger-Raten muß die endliche Bandbreite des Metalls, eine komplexere Struktur des Adteilchens und die Einbeziehung der Relaxationseffekte unbedingt enthalten. Daher werden der Anfangszustand $|I\rangle$ und alle $N-1$ Elektronen enthaltenden Endzustände $|F'\rangle$ in einem vollständigen Δ SCF-Verfahren ermittelt. Hierzu wird der effektive, selbstkonsistente Einelektronenoperator (ESEO) verwendet. Das Metallband wird in N_M Energieniveaus zerlegt und gemäß den Ausführungen des Kapitels 2.2.4 an die N_A Niveaus des Adteilchens angekoppelt. Neben den $1s$ -Funktionen enthält die Basis des Adteilchens auch die $2s$ -Orbitale und im Fall der Auger-Neutralisation zusätzlich noch $2p_z$ -Zustände. Man läßt sich dabei von dem Gedanken leiten, daß im Fall der Auger-Neutralisation der Anfangszustand gegeben ist durch ein Ion, das virtuelle $2s$ - und $2p$ -Zustände besitzt. Diese haben negative Energien und müssen in die Rechnung mit einbezogen werden. Um die Zahl der Basiszustände möglichst klein zu halten, wird hier nur das $2p_z$ betrachtet, das die Polarisation des Atoms senkrecht zur Oberfläche beschreibt, welche auf Grund des größeren Überlapps wichtiger ist als die parallele Polarisation, die durch p_{xy} -Funktionen beschreibbar wäre.

Es sei in diesem Zusammenhang an die Potentialkurven des Kapitels 2.4 erinnert. Dabei zeigte sich, daß durch die Vergrößerung der Basis der Überlapp zwischen den Metall- und Adzuständen stark anwächst und damit der Gültigkeitsbereich der ESEO-Näherung verlassen wird. Daher wird versucht, mit einem möglichst kleinen Basissatz auszukommen, der jedoch genügend flexibel sein muß, um Relaxationseffekte zu beschreiben. Im Falle der Auger-Abregung des Systems Cs/He* wird lediglich ein Basissatz, bestehend aus den Helium 1s- und 2s-Funktionen und den Sommerfeldfunktionen für das Cs s-Band verwendet. Die Relaxation wird damit in erster Linie beschrieben werden durch die energetische Verschiebung der 2s- (und evtl. 2p-) Niveaus und deren Auswirkung auf die Einmischung der 2s- (2p-) Basis in die gebundenen Zustände.

Im Fall der Auger-Abregung wird als Anfangszustand ein Triplett der Konfiguration

$$|I\rangle = |1\hat{s} \uparrow 2\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow \dots \hat{K} M \uparrow \rangle \quad \text{mit } M_S = 1$$

----- (3.20)

angenommen. Die M Endzustände (ohne Penningelektron) haben unbesetzte Zustände $K_i \downarrow$ und sind gegeben durch:

$$|F'\rangle = |1\hat{s} \uparrow 1\hat{s} \uparrow K \hat{\uparrow} \dots \underline{K_i \hat{\downarrow}} \dots K M \hat{\downarrow} \rangle \quad \text{mit } M_S = +1/2$$

Bezüglich der Auger-Neutralisation gehen wir von einem Anfangszustand

$$|I\rangle = |1\hat{s}\uparrow\hat{K}1\uparrow\dots\hat{K}M\uparrow\rangle \quad \text{mit } M_s = +1/2$$

----- (3.22)

aus. Bei den Endzuständen $|F'\rangle$ (ohne emittiertes Elektron) können als Projektion M_s des Gesamtspins die Werte $M_s=1$ oder $M_s=0$ auftreten, je nachdem, ob ein Elektron mit Spin $\uparrow$ oder $\downarrow$ emittiert wird.

$$\begin{aligned} |F'(M_s=1)\rangle &= |1\tilde{s}\uparrow1\tilde{s}\uparrow\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}M\uparrow\rangle \\ |F'(M_s=0)\rangle &= |1\tilde{s}\uparrow1\tilde{s}\downarrow\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}\tilde{\gamma}\uparrow\dots\hat{K}M\uparrow\rangle \end{aligned}$$

----- (3.23).

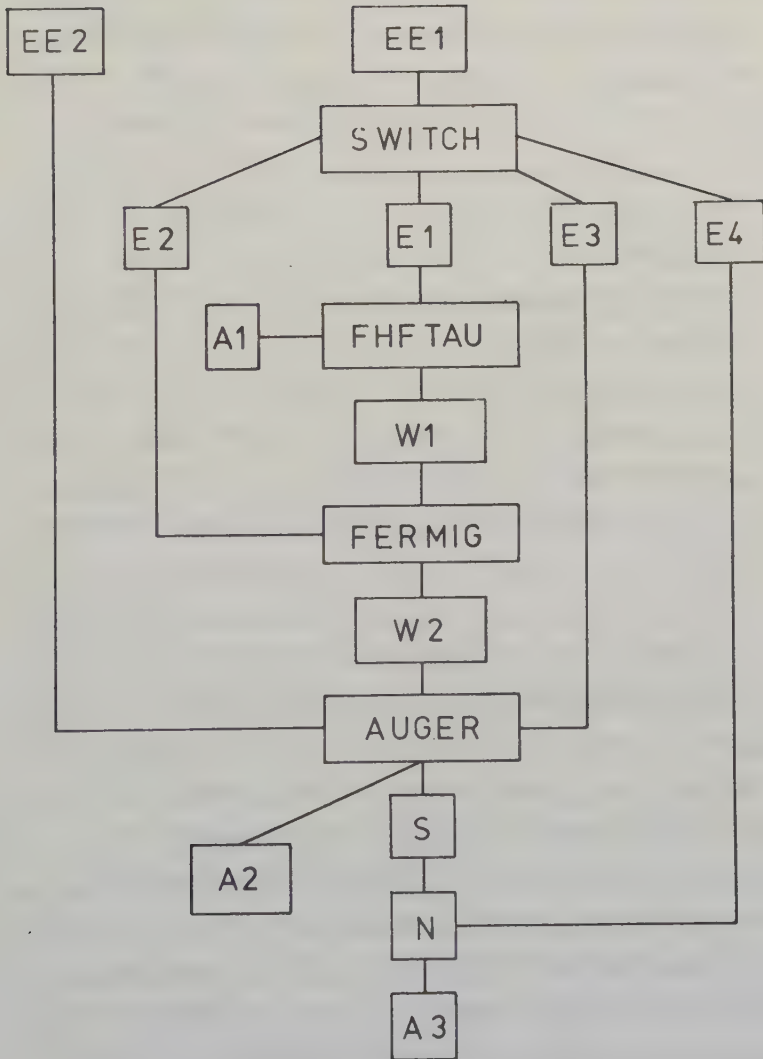
Im Fall $M_s=1$ gehen zwei Elektronen der Spinrichtung $\uparrow$ über. Dieser Prozess werde daher spinparallel genannt. Für $M_s=0$ liegt andererseits ein antiparalleler Übergang vor. Diese Aufspaltung in Eigenfunktionen von M_s unter Vernachlässigung einer Aufschlüsselung in Singlett- und Triplettzustände von $|F'\rangle$ (keine Eigenfunktionen von S^2) ist durch die UHF-Näherung bedingt und entspricht dem von Jennison /47/ eingeführten Vorgehen zur Berechnung von Festkörper-Übergangsraten (siehe Kapitel A1.3). Da wir an einer vollen Δ SCF-Rechnung interessiert sind, aber den numerischen Aufwand in Grenzen halten müssen, werden die spinparallelen Raten nicht berechnet. Für CIT ist dies zu rechtfertigen,

weil nach Jennison (siehe Gleichung A.26) das Matrixelement vermindert wird durch ein Austauschintegral Berechnungen von Siegbahn et al. /48/ am Beispiel des Wassermoleküls zeigen auch explizit, daß die spinparallelen Terme erheblich kleiner sind. Das obige Argument trifft natürlich nicht auf die RIT-Rate zu. Wenn man sich allerdings überlegt, daß die Metallfunktionen $|\hat{K}i s\rangle$ eines diskretisierten Energieniveaus i für beide Spinrichtungen nahezu identische Ortsfunktionen besitzen, so gilt

$$\langle \epsilon \uparrow | v | \hat{K} i \uparrow \rangle \approx \langle \epsilon \uparrow | v | \hat{K} i \downarrow \rangle \quad \text{----- (3.24).}$$

Es ist zu erwarten, daß die RIT-Rate ungefähr gleich für beide M_S -Werte ist. Daher beschränken wir uns auf die antiparallelen Übergänge, d.h. Endzustände (3.23) mit $M_S = 0$. Darüber hinaus sei an dieser Stelle angemerkt, daß die Konvergenz der Resultate bezüglich der Zahl M der Metallniveaus für die antiparallele Rate vermutlich schneller zu erreichen ist, als für die spinparallelen Übergänge. Die spinparallelen Lochzustände können sich nämlich nicht auf dem selben diskretisierten Energieniveau befinden. Übergänge, bei denen die Elektronen aus dem selben Energiebereich stammen, erfordern dann deshalb eine feinere Diskretisierung. Dies führt zu einem höheren Aufwand an Rechenzeit und Speicherplatz.

Abbildung F3.2 zeigt nun im einzelnen die Hierarchie



F 3.2 Programmstruktur zur numerischen Berechnung der Auger-Raten. Erläuterung siehe Text.

der Programme, die zur Berechnung der Rate notwendig sind. In einem Vorprogramm SWITCH werden vier Eingabedateien E1 bis E4 erzeugt. Dazu benötigt man auf Datei EE1 lediglich folgende Größen (neben einigen Steuervariablen):

Rumpfenergien

Coulomb- und Austauschintegrale auf dem Adteilchen

Bildkraftpotential

Überlappintegrale $\langle A_{is}|K_j \rangle$ zwischen dem diskretisierten Metallniveau j und dem Adorbital i

Besetzungszahlen für den Anfangszustand und einem (auf dem Metall vollständig besetzen) Endzustand.

Die Löcher der verschiedenen Endzustände werden dann im Programm SWITCH erzeugt. Rumpfenergien und Zweielektronenintegrale gehen als Parameter ein, die an den asymptotischen Fall des isolierten Adteilchens angepaßt werden. Das Bildkraftpotential wird nach den Ausführungen des Abschnitts 2.2 ermittelt. Die Überlappintegrale müssen vorneweg getrennt berechnet werden. Hierzu wurden in erster Linie Programme von G. Doyen und R. Hübner verwendet. Die Datei E1 enthält die Eingaben, die zur Berechnung der Anfangs- und Endzustände notwendig sind. Im Fall der Auger-Abregung sind dies $M+1$, im Fall der Auger-Neutralisation M^2+1 Datensätze (M : hier Zahl der besetzten

Metallniveaus). Die restlichen Dateien E2 bis E4 dienen in erster Linie lediglich zur Übergabe von Dimensionsangaben und Steuervariablen für nachfolgende Programme.

Alle $M+1$ bzw. M^2+1 Chemisorptionsrechnungen werden nun vom Programm FHFTAU unter Verwendung des ESEO durchgeführt. Dieses Programm wurde von G. Doyen geschrieben und vom Autor nur in einigen wenigen Punkten abgeändert (Berechnung angeregter Zustände und Übergabe der Wellenfunktionen). Als Ausgabedateien erhält man A1 und W1. A1 beinhaltet detaillierte Informationen wie Besetzungszahlen, Bindungsenergien, Populationsanalysen und HF-Einteilchenenergien. W1 ist eine Übergabedatei für Überlappintegrale, Wellenfunktionen und Gesamtenergien. Wenn im Fall der Auger-Neutralisation die Zahl N der Basisfunktionen über zehn hinausgeht, kann W1 in der Regel nur auf Band abgespeichert werden, da das Datenvolumen proportional der vierten Potenz von N ansteigt. Aus rechentechnischen Gründen muß dem Programm FHFTAU ein weiteres Metallniveau mit der Energie $-\infty$ zugeführt werden. Dieses wird durch das Zwischenprogramm FERMIG aus den Wellenfunktionen entfernt. Die sich nun auf der Datei W2 befindenden Wellenfunktionen werden schrittweise dem Ratenprogramm AUGER übergeben. Dieses liest neben W2 und E4 auch noch die auf EE2 gespeicherten Austrittsfunktionen (3.19) ein. Zuerst wird der Anfangszustand $|I\rangle$ und dessen Energie G_I übergeben. Dann liest AUGER jeweils einen Endzustand $|F'\rangle$ mit Energie $G_{F'}$ ein. Nachdem die kine-

tische Energie ϵ aus der Differenz von G_I und G_F , bestimmt wurde, werden aus den Überlapps, den Repulsionsintegralen und Rumpfenergien (aus Datei E3) nach den Gleichungen 3.12 und 3.18 die Basis-Matrixelemente erstellt. Anschließend wird in einem Schleifensystem nach Gleichung 3.8 die Rate ermittelt. Die Vielteilchenüberlapps werden nach 3.9 errechnet. Die Aufspaltung der dabei resultierenden Determinanten in ein Produkt zweier kleinerer ist rechentechnisch günstig, da der Zeitbedarf der Bibliotheksroutinen /49/ proportional zur dritten Potenz der Dimension geht. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Berechnung der CIT-Rate, da hier eine sechsfache Summe zu bewältigen ist. Die äußeren Schleifen gehen über die Indices der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, da hier oft Nullprojektionen auftreten und die Schleife abgebrochen werden kann. Nach der Berechnung der Vielteilchenüberlapps schließen sich die letzten drei Schleifen über die Basisindices an. Die Berechnung der Basisintegrale erfolgte vor Beginn aller Schleifen, sodaß hier nur noch einfache Rechenoperationen durchgeführt werden müssen. Nachdem das Betragsquadrat des Matrixelements gebildet wurde, wird die Rate auf S und A2 gespeichert und der nächste Endzustand eingelesen. A2 enthält detaillierte Informationen, die in erster Linie der Kontrolle dienen. S ist eine Übergabedatei für den Nachbearbeiter N. Dieser schlüsselt die Rate nach den Beiträgen verschiedener Metallbänder auf, faltet die Energieverteilung (von RIT, CIT und ihrer Summe) mit Gaußfunktionen (normiert auf Fläche eins) und erstellt eine

graphische Darstellung der resultierenden Spektren. Abschließend sei angemerkt, daß lediglich der Nachbearbeiter N unterschiedlich ist, wenn man von der Berechnung der Auger-Neutralisation übergeht zur Auger-Abregung. Alle wesentlichen Rechenschritte (in FHFTAU und AUGER) sind für die beiden Prozesse identisch. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, daß eine einheitliche Theorie für alle durch Gasatome induzierte Augerprozesse an Metalloberflächen erarbeitet wurde.

3.4 Numerische Ergebnisse zur Auger-Abregung

3.4.1 Überblick

Die Auger-Abregung (AD) wird am Beispiel des Systems Helium/Caesium diskutiert. Als Basis auf dem Helium werden die 1s- und 2s-Funktionen der Gleichung 2.18 verwendet. An dieser Stelle sei an die im Kapitel 2.4 vorgestellten Potentialkurven erinnert.

Im ersten Teil des vorliegenden Kapitels wird die Übergangsrate (für den Abstand -2 au des Heliumkerns vor der Sommerfeldkante) in verschiedenen, vereinfachten Modellen diskutiert. Dazu wird von dem von Doyen /12/ eingeführten Oberflächenmolekül ausgegangen. Es zeigt sich, daß sich in diesem minimalen Basissatz des Oberflächenmoleküls für den AD-Übergang eine Rate von null ergibt. Anschließend (Kap. 3.4.3) wird dann die Basis auf dem Adteilchen im obigen

Sinne erweitert. Die errechneten Raten (Übergangsmatrixelemente) sind in diesem übersichtlichen Modellsystem (drei Basisorbitale pro Spinrichtung) einfach interpretierbar. Die Ausführungen in Kap. 3.4.2 und 3.4.3 dienen dem tieferen Verständnis der qualitativen Gesetzmäßigkeiten, die aus den numerischen Rechnungen erkennbar sind:

i) Die über alle kinetischen Energien integrierte Gesamtrate zeigt eine Abstandsabhängigkeit, die grob proportional zu $|\langle 1s | \text{Metall} \rangle|^2 \times |\langle 2s | \text{Metall} \rangle|^4$ ist, wobei die Überlappintegrale mit ungestörten Wellenfunktionen zu berechnen sind.

ii) Die relaxationsinduzierten Übergänge dominieren, da die Elektron-Elektron-Repulsionen im wechselwirkenden System stark reduziert werden.

iii) Die Relaxation beruht auf den unterschiedlichen Amplituden der Metallfunktionen über dem Heliumatom im Anfangszustand (schwach abgeschirmtes Kernpotential) und im Endzustand (nahezu vollständig abgeschirmtes Kernpotential).

Der Leser, der an der analytischen Ableitung dieser Gesetzmäßigkeiten aus dem Hamiltonoperator bzw. den Wellenfunktionen nicht interessiert ist, sollte die zusammenfassende physikalische Interpretation am Ende von Kap. 3.4.3.5 lesen und dann zu Kap. 3.4.4 übergehen.

In Kapitel 3.4.4 wird sodann die endliche Bandbreite des Metalls berücksichtigt. Die sich daraus ergebenden spektralen Verteilungen werden exemplarisch für den Abstand $-0,5$ au diskutiert (3.4.4.2). Daran schließt sich eine Untersuchung der Abstandsabhängigkeit der Energieverteilungen und der aufintegrierten Gesamtraten an (3.4.4.3). In Kapitel 3.4.4.4 werden die Resultate mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

3.4.2 Die Auger-Abregung im Fall des Zwei-Niveau-Oberflächenmoleküls

Als Ausgangspunkt der Diskussion dient der von Doyen eingeführte Spezialfall des Oberflächenmoleküls:

Man nimmt hierbei an, daß alle Metallfunktionen $|ks\rangle$ zueinander energetisch entartet sind. Der Hamiltonoperator 2.34 (für lediglich ein Adniveau $|as\rangle$) ist dann exakt lösbar. Für das Hopping-Matrixelement wird die Wolfsberg-Helmholz Formel 2.33 verwendet. Auf Grund der in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Diskretisierung der Metallzustände läßt sich das System auf zwei Niveaus (pro Spinrichtung s) reduzieren. Die Einteilchen-Eigenfunktionen ergeben sich durch Löwdin-Orthogonalisierung der Basisfunktionen und sind für alle Konfigurationen gleich. Wenn wir die Basisfunktion des adsorbatprojizierten Metallniveaus mit $|Ks\rangle$ und mit $|as\rangle$ den Zustand auf dem Adteilchen bezeichnen, gilt für die

mit $\hat{a}$ gekennzeichneten Eigenfunktionen:

$$|\hat{a}s\rangle = N_s(|as\rangle - c_s|Ks\rangle);$$

$$|\hat{K}s\rangle = N_s(-c_s|as\rangle + |Ks\rangle);$$

$$c_s = [1 - (1 - S_{As}^2)^{1/2}] / S_{As};$$

$$N_s = \{ [1 + (1 - S_{As}^2)^{1/2}] / (2 - 2S_{As}^2) \}^{1/2};$$

$$S_{As}^2 = \int |\langle as | Ks \rangle|^2$$

----- (3.25).

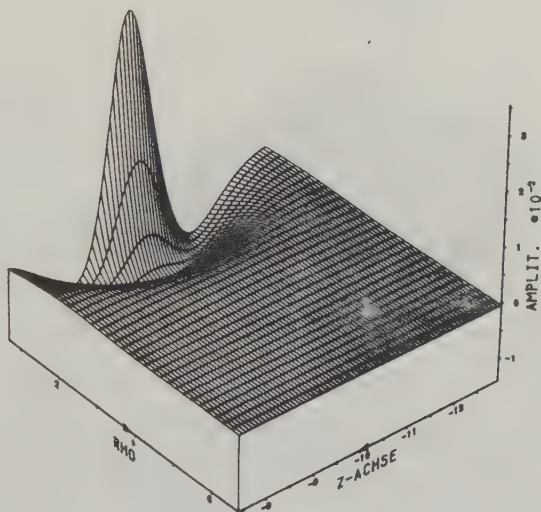
Man beachte, daß die Eigenfunktionen immer durch Minuskombinationen gegeben sind. Wir können die daraus resultierende Ladungsverteilung in Beziehung setzen zu einer rein additiven Überlagerung der ungestörten Ladungsdichten und erhalten für die sogenannte Ladungsverschiebung:

$$\Delta\rho(r) = |\psi_{\hat{a}}(r)|^2 + |\psi_{\hat{K}}(r)|^2 - |\psi_a(r)|^2 - |\psi_K(r)|^2$$

----- (3.26).

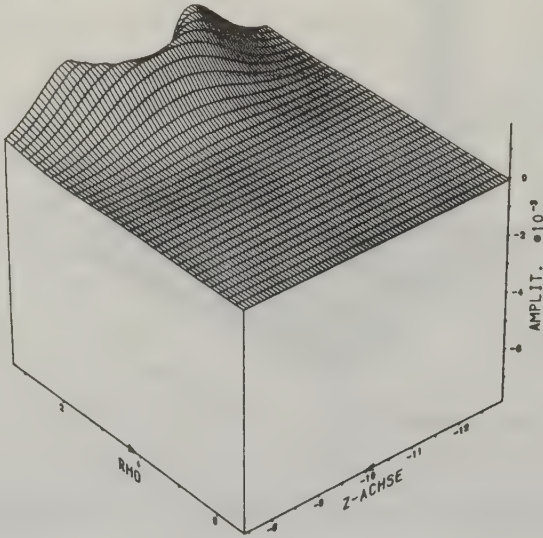
Hübner /50/ konnte zeigen, daß elektronische Ladung im Überlappbereich abfließt und sich auf dem Adeteilchen sammelt (siehe Figur F3.3). Dies ist eine Konsequenz des Vorzeichenwechsels der Wellenfunktionen (3.25), die zu Knoten-

POTENTIALKANTE .4800 FERMIKANTE .4800
 ABSTAND ATOM-OBERFLAECHE -10.0000 EXPONENT 15 1.0000



F 3.3a Elektronische Ladungsverteilung $\Delta\rho(r)$ (siehe Gleichung 3.26) im Oberflächenmolekül. Ladung fließt ab auf das Adatom. Von Hübner /50/ für Wasserstoff im Abstand -10 au berechnet. Das besetzte Metallband erstreckt sich von 0,0 bis -13,06 eV. ($RHO^2 = X^2 + Y^2$, Ladung in au)

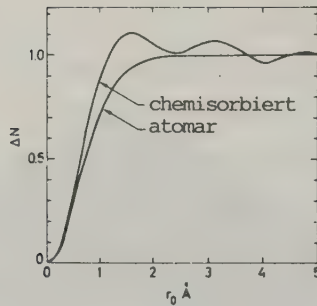
POTENTIALKANTE .4800 FERMIKANTE .4800
ABSTAND ATOM-OBERFLAECHE -10.0000 EXPONENT 15 1.0000



F 3.3b Elektronische Ladungsverteilung $\Delta\rho(r)$ (siehe Gleichung 3.26) im Anderson-Modell /50/. Ladung fließt vom Ad-
teilchen ab in den Überlappbereich. (Rechnerische Details
siehe F 3.3a)

bildungen führt. Lehrreich ist ein von Hübner durchgeführter Vergleich mit den Wellenfunktionen, die sich aus dem Andersonmodell /51/ für das Oberflächenmolekül ergeben. Die RHF-Lösungen zeigen in diesem Modell ein Hückel-artiges Verhalten. Man erhält eine Plus- (bindende) und eine Minus- (antibindende) Kombination. Wenn wir nun die Pluskombination besetzen, ergibt sich ein qualitativ abweichendes Verhalten für die Ladungsverschiebung (3.26): Vom Adteilchen fließt elektronische Ladung ab in den Überlappbereich. Andererseits kann man vergleichen mit LDF-Rechnungen, von denen erwartet werden kann, daß sie bezüglich Ladungsdichteverteilungen korrekte Ergebnisse liefern. Eine Arbeit von Gunnarson et al. /52/ favorisiert eindeutig die Resultate des in der vorliegenden Arbeit benutzten Modells.

F3.4 zeigt den durch Chemisorption atomaren Wasserstoffs verursachten Zuwachs an elektronischer Ladung. Dieser wird angegeben als Integral der adsorbatinduzierten Ladungsdichteänderung $\Delta\rho(r)$ über ein Kugelvolumen (Radius r_0), das an der Stelle des Protons zentriert ist. Ein Vergleich mit dem rein atomaren (d.h. additiven) Zuwachs zeigt, daß für kleine Abstände r_0 Ladung zufließt und daher im Überlappbereich ebenfalls die Elektronendichte abnimmt.



F3.4 Ladungszuwachs ΔN durch chemisorbierten Wasserstoff (nach Referenz 52). Das Substrat ist Jellium, charakterisiert durch den Wigner-Seitz Radius $r_s=2$ au. Der Wasserstoff befindet sich im Gleichgewichtsabstand $d=0,6$ Å. Die Ladung ΔN ist gegeben als Integral der adsorbatinduzierten Ladungsdichteänderung $\Delta\rho(r)$ über ein Kugelvolumen mit Radius r_0 :

$$\Delta N = \int_0^{r_0} \Delta\rho(r) d^3r$$

Für die eine Spinrichtung (charakterisiert durch $\uparrow$) wählen wir als Basis das 1s-Niveau $|1s\rangle = |a\rangle$ und einen diskretisierten Metallzustand $|K\rangle$, der nach Gleichung 2.35 aus dem energetisch entartet angenommenen Metallband gebildet wird. Für die andere Spinorientierung ($\downarrow$) benötigen

wir neben einem analogen Metallzustand $|K^\uparrow\rangle$ ein $2s$ -Niveau $|2s^\uparrow\rangle = |a^\uparrow\rangle$. Dieses ist anfänglich besetzt und wird im Lauf des Prozesses entleert. Wir wollen nun an diesem einfachen Modell diskutieren, in welcher Weise verschieden parameterisierte Ankopplungen des $2s^\uparrow$ -Niveaus die Übergangsrate beeinflussen. Zum einen beschreiben wir seine Wechselwirkung durch die Wolfsberg-Helmholz (WH) Näherung, zum anderen behandeln wir sie gemäß der in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Kopplung für Zustände positiver Energie (KZPE): Wenn ein Zustand (in Abhängigkeit von der Besetzung energetisch tiefer liegender Niveaus) positive Energien annehmen kann, ist diese Parameterisierung angemessen. Daher wird sie nur für das $2s$ -Niveau diskutiert. In diesem Fall sind dann die Eigenfunktionen für die Spinrichtung $^\uparrow$ nicht mehr durch die Gleichungen 3.25 gegeben. Da die Kopplung KZPE gemäß Gleichung 2.45 natürlich von der Besetzung beider $1s$ -Niveaus abhängig ist, werden zusätzlich noch die $1s^\uparrow$ - und die $2s^\uparrow$ -Funktionen eingeführt. Deren Überlapp (und damit deren Wechselwirkung) mit den Metallzuständen wird jedoch gleich null gesetzt. Dadurch mischen diese Funktionen nicht ein und werden bei den Wellenfunktionen nicht mitdiskutiert. Die Besetzungszahl des $2s^\uparrow$ wird gleich null, diejenige des $1s^\uparrow$ immer gleich eins gesetzt.

Die Tabelle T3.1 zeigt die erhaltenen Resultate für die Chemisorptionsrechnung des Anfangszustands. Spalte WH gibt die Resultate wieder, die unter Verwendung der Wolfsberg-

Tabelle T3.1 Anfangszustand für Caesium im Modell des Oberflächenmoleküls. Vergleich verschiedener Ankopplungen des $2s\uparrow$ -Niveaus. (Abstand des He-Kerns von Sommerfeldkante: $-2a_u$, Überlappintegral $\langle 2s|K \rangle = \langle a\uparrow|K \rangle = 0,433$, $\langle 1s|K \rangle = \langle a\downarrow|K \rangle = 0,075$)

Größe	WH	KZPE
$\epsilon_{2s\uparrow}$	-3,0799	-3,0791
$\epsilon_{K\uparrow}$	-2,7329	-2,7321
$\epsilon_{1s\downarrow}$	-16,6027	
$\epsilon_{K\downarrow}$	-2,7305	
<u>$\hat{2s}\uparrow$</u>	1,0817	1,0804
	-0,2463	-0,2520
<u>$\hat{K}\uparrow$</u>	-0,2463	-0,2407
	1,0817	1,0830
<u>$\hat{1s}\downarrow$</u>	1,0021	
	-0,0376	
<u>$\hat{K}\downarrow$</u>	-0,0376	
	1,0021	

WH: Wolfsberg-Helmholz Näherung

KZPE: Kopplung für Kontinuumszustände positiver Energie

ϵ_{is} : Einelektronenenergie (eV) des Zustands $|i\hat{s}\rangle$

$:= (|as\rangle, |Ks\rangle) \times \hat{is}$

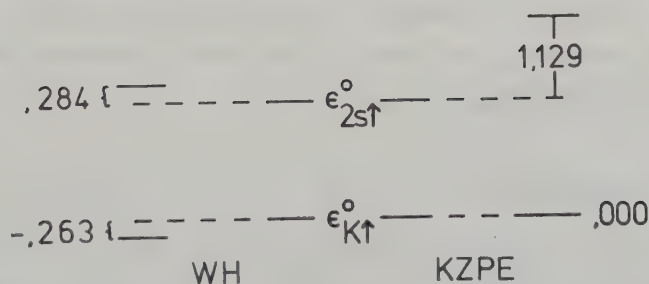
Tabelle T3.2 Endzustand für Caesium im Modell des Oberflächenmoleküls. Vergleich verschiedener Ankopplungen des $2s^{\uparrow}$ -Niveaus. (Erläuterungen siehe Tabelle T3.1)

Größe	WH	KZPE
$\epsilon_{2s^{\uparrow}}$	2,3143	3,1593
$\epsilon_{K^{\uparrow}}$	-3,0126	-2,7500
$\epsilon_{1s^{\uparrow}}$	-22,5785	-22,8884
$\epsilon_{K^{\downarrow}}$	-2,7220	-2,7216
$\underline{2\tilde{s}^{\uparrow}}$	1,0817	1,1094
	-0,2463	-0,4803
$\underline{\tilde{K}^{\uparrow}}$	-0,2463	-0,0006
	1,0817	1,0000
$\underline{1\tilde{s}^{\uparrow}}$	= $\underline{1\hat{s}^{\uparrow}}$	= $\underline{1\hat{s}^{\uparrow}}$
$\underline{\tilde{K}^{\downarrow}}$	= $\underline{\hat{K}^{\downarrow}}$	= $\underline{\hat{K}^{\downarrow}}$

Helmholz Formel erhalten werden, während Spalte KZPE die Ergebnisse des Kopplungsschemas für Kontinuumszustände positiver Energie enthält. Für die Spinrichtung $\downarrow$ sind die Wellenfunktionen in beiden Fällen durch Löwdin-Orthogonalisierung gegeben und daher identisch. Unterschiedliche Resultate können nur für die Spinrichtung $\uparrow$ auftreten. Im Anfangszustand besitzt das $2s\uparrow$ -Niveau negative Energie und tritt damit als virtueller Zustand mit dem Metall in Wechselwirkung. Daher sollte die KZPE-Parameterisierung ein Ergebnis liefern, das der WH-Rechnung entspricht. Die in der Tabelle T3.1 gezeigten Abweichungen sind deshalb auch dementsprechend klein.

Die Situation verändert sich, wenn wir zur Berechnung des Endzustands übergehen. Beim WH-Resultat koppelt das $2s\uparrow$ -Niveau so an den Metallzustand an, daß dieser energetisch abgesenkt wird. Vor Diagonalisierung betragen die Einelektronenenergien 2,03 eV für das 2s und -2,75 eV für den Metallzustand. Nach Diagonalisierung liegt das 2s um 0,2843 eV höher, während das Metallniveau um 0,2626 eV absinkt (siehe Abbildung F3.5). Die Eigenfunktionen $|2\tilde{s}\uparrow\rangle = |\tilde{a}\uparrow\rangle$ und $|\tilde{K}\uparrow\rangle$ sind wiederum durch Löwdin-Orthogonalisierung gegeben und unterscheiden sich nicht von den entsprechenden Eigenfunktionen des Anfangszustands. Relaxationseffekte treten also nicht auf. Das gleiche gilt auch für die entgegengesetzte Spinrichtung. Wenn wir andererseits das Kopplungsschema KZPE verwenden, ergibt sich ein abweichendes

Bild: Der Metallzustand $|\tilde{K}\uparrow\rangle$ ist sowohl energetisch als auch von der Form seiner Wellenfunktion praktisch identisch mit dem Basiszustand $|K\uparrow\rangle$. Das 2s-Niveau wird zum Metallzustand orthogonalisiert. Damit unterscheidet sich die Wellenfunktion $|\tilde{K}\uparrow\rangle$ stark von der Funktion $|\hat{K}\uparrow\rangle$ des Anfangszustands. Durch die Verschiebung des 2s-Niveaus durch das Vakuumniveau wird also Relaxation eingeführt. Die energetische Verschiebung des virtuellen 2s $\uparrow$ -Zustands beträgt nun 1,129 eV und ist damit erheblich größer als die Summe der Beträge der Verschiebungen in der WH-Rechnung.



F3.5 Veränderung der Einelektronenenergien durch Diagonalisierung. Links: WH. Rechts: KZPE. (Einheiten: eV)

Die Energie des $1s\uparrow$ -Zustands verändert sich im Vergleich zum Wert $\epsilon_{1s}^0 = -22,8600$ vor Diagonalisierung nur unwesentlich (28,4 meV). Dies steht ebenfalls im Gegensatz zur WH-Rechnung. Dort führt die Einmischung des $2s$ -Niveaus zu einer erhöhten Repulsion zwischen den Zuständen $K\uparrow$ und $1s\uparrow$.

Für die entgegengesetzte Spinrichtung $\downarrow$ sind für beide Kopplungsschemen die Eigenfunktionen durch Löwdin-Orthogonalisierung (3.25) gegeben. Zusätzlich sind diese identisch für den Anfangs- und für den Endzustand. Die Relaxation für die Spinrichtung $\uparrow$ ist damit gleich null.

Zuerst wollen wir die Übergangsrate für den Fall der Wolfsberg-Helmholz Kopplung berechnen. Hier sind die Eigenfunktionen der Spinrichtung $\uparrow$ ebenfalls für den Anfangs- und den Endzustand identisch. Für den Anfangszustand haben wir die Slater-Determinante

$$|I\rangle = |\hat{a}_\uparrow \hat{K} \uparrow \hat{K} \uparrow\rangle \quad ,$$

und für den Endzustand

$$|F\rangle = |\hat{a}_\uparrow \hat{K} \uparrow \epsilon \uparrow\rangle \quad ;$$

wobei wir--der Übersichtlichkeit wegen--die unbeteiligten, nicht koppelnden Zustände $|1s\uparrow\rangle$ und $|2s\uparrow\rangle$ weggelassen haben.

Da diese nicht in die oben betrachteten Eigenfunktionen einmischen (und umgekehrt), tragen sie keine Terme zur Summation in Gleichung 3.8 bei. Bei den Berechnungen der Überlapp-Determinanten 3.9 führen sie zu einer Vergrößerung der Determinanten, wobei nur in der Hauptdiagonalen Einsen stehen und alle anderen neu hinzukommenden Nichtdiagonalelemente gleich Null sind. Zur Berechnung des Vielteilchenüberlapps tragen sie damit nur einen Faktor Eins bei und sind daher unwichtig.

Für das Matrixelement der durch das Einteilchenpotential induzierten Rate RIT ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
 \langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle &= \sum_{i,j} A_{ji}^{\dagger} \langle \epsilon \uparrow | v | j \uparrow \rangle \times \\
 &\quad \langle \hat{a}^{\dagger} \hat{R}^{\dagger} \epsilon \uparrow | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{i \uparrow} | \hat{a}^{\dagger} \hat{R}^{\dagger} \hat{R} \uparrow \rangle \\
 &= \sum_j \langle \epsilon \uparrow | v | j \uparrow \rangle \langle \hat{a}^{\dagger} \hat{R}^{\dagger} \epsilon \uparrow | (A_{ja}^{\dagger} | \hat{R}^{\dagger} \hat{R}^{\dagger} \hat{\epsilon} \uparrow \rangle - A_{jm}^{\dagger} | \hat{a}^{\dagger} \hat{R}^{\dagger} \hat{\epsilon} \uparrow \rangle) \\
 &= 0 \qquad \text{----- (3.27).}
 \end{aligned}$$

Das Matrixelement ist null, da das Operatorpaar $C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{i \uparrow}$ nicht in der Lage ist den Anfangszustand überzuführen in Zustände, die endliche Projektionen auf den Endzustand haben. Dies würde allerdings nicht mehr zutreffen, wenn die Eielektronenfunktionen des Endzustands gegenüber den Analogen des Anfangszustands verändert, d.h. relaxiert wären. In diesem Fall sind dann die Projektionen endlich (siehe Gleichung 3.9), und man erhält Beiträge zur Rate. Dies erklärt

die Bezeichnung "relaxationsinduzierte Rate" (relaxation induced transition, RIT).

Für das Matrixelement des korrelationsinduzierten Übergangs CIT gilt:

$$\begin{aligned} \langle F | V_{CIT} | I \rangle &= \langle a \uparrow \hat{R} \uparrow \hat{E} \uparrow | (\hat{E} \uparrow \hat{a} \uparrow | \hat{a} \uparrow \hat{R} \uparrow) \times \\ &\quad C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{a \uparrow}^{\dagger} C_{a \downarrow}^{\dagger} C_{K \downarrow} | \hat{a} \uparrow \hat{R} \uparrow \hat{R} \uparrow \rangle \\ &= (\hat{E} \uparrow \hat{a} \uparrow | \hat{a} \uparrow \hat{R} \uparrow) \quad \text{-----} (3.28). \end{aligned}$$

Wobei wir hier nur die Kombination von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren betrachten, die endliche Beiträge zur Rate liefert. Im nächsten Schritt entwickeln wir nach der Basis $|a \uparrow \rangle$, $|K \uparrow \rangle$ und wenden die Parameterisierungen 3.12 an:

$$\begin{aligned} \langle F | V_{CIT} | I \rangle &= \\ &1/2 \langle \epsilon \uparrow | a \uparrow \rangle A_{aa}^{\dagger} [(a \uparrow a \uparrow | a \uparrow K \uparrow) (A_{aa}^{\dagger} A_{KK}^{\dagger} + A_{Ka}^{\dagger} A_{aK}^{\dagger}) \\ &\quad + (a \uparrow a \uparrow | a \uparrow a \uparrow) A_{aa}^{\dagger} A_{aK}^{\dagger} + (a \uparrow a \uparrow | K \uparrow K \uparrow) A_{Ka}^{\dagger} A_{KK}^{\dagger}] \\ &\quad \text{-----} (3.29). \end{aligned}$$

Mit 3.25 ergibt sich für die Koeffizienten

$$\begin{aligned} A_{aa}^{\dagger} &= A_{KK}^{\dagger} = N_{\downarrow} \quad ; \\ A_{aK}^{\dagger} &= A_{Ka}^{\dagger} = -N_{\downarrow} C_{\downarrow} \quad . \end{aligned}$$

Wenn wir die Repulsion ($a^\dagger a^\dagger | a^\dagger a^\dagger$) mit u abkürzen, erhalten wir als Endergebnis

$$\begin{aligned} \langle F | V_{\text{CIT}} | I \rangle &= 1/2 N_{\downarrow}^2 A_{aa}^\dagger \langle \epsilon^\dagger | a^\dagger \rangle u \times \\ &\quad [(1+C_{\downarrow}^2) S_{A\downarrow} (1+S_{A\downarrow}^2)/2 - C_{\downarrow} (1+S_{A\downarrow}^2)] \\ &= 0 \qquad \text{-----}(3.30). \end{aligned}$$

Dieses Resultat ergibt sich durch destruktive Interferenz der Einzelbeiträge bei der Entwicklung nach Basiszuständen. Entscheidend ist hierbei der Vorzeichenwechsel der Wellenfunktionen 3.25. Wenn wir davon ausgehen, daß Rechnungen im Dichteformalismus die elektronische Ladungsverteilung realistisch beschreiben und daraus zu folgern ist, daß die Einelektronenfunktionen des HF-Bilds Knoten (Vorzeichenwechsel) im Überlappbereich aufweisen, so muß mit destruktiven Interferenzen für das Übergangsmatrixelement gerechnet werden.

Der Schlüssel zum Verständnis dieses Resultats liegt in der Tatsache begründet, daß das verwendete Chemisorptionsmodell die Repulsion zwischen den vorhandenen Elektronen in den Vordergrund stellt. So ergibt sich für den Anfangszustand eine Absenkung der Totalenergie, da die Elektronen sich so anordnen, daß ihre gegenseitige Abstoßung geringer wird. Die Coulombintegrale zwischen den Eigenfunktionen sind damit kleiner als die entsprechenden Basisintegrale. Daher kommt es im übrigen nicht zu einer Anhäufung elek-

tronischer Ladungsdichte im Überlappbereich, wo sich die attraktiven Potentiale von Adteilchen und Metall überlagern. In Folge dessen ist dann aber auch zu erwarten, daß Auger-Übergangsmatrixelemente, die durch Elektron-Elektron Repulsion zustande kommen, im wechselwirkenden System kleiner sind, als man durch einfaches Ansetzen eines Basisintegrals erwarten würde. Im Fall des Oberflächenmoleküls führt dies zu einem Verschwinden des Übergangsmatrixelements. Im Fall mehrerer Adorbitale gilt dieses Ergebnis nicht mehr, und man erhält endliche CIT-Matrixelemente. Dennoch sind auch in diesen Fällen die Basis-Übergangsmatrixelemente größer als die Matrixelemente, die sich im wechselwirkenden System dann tatsächlich ergeben.

Wenn wir uns nun den Übergangsmatrixelementen der Rechnung mit KZPE-Kopplung zuwenden, so müssen wir folgendes berücksichtigen: Die Einelektronenfunktionen $|\tilde{i}\uparrow\rangle$ der Spinrichtung $\uparrow$ des Endzustands sind verschieden von den Zuständen $|\hat{i}\uparrow\rangle$ des Anfangszustands. Für die andere Spinrichtung sind die Elektronenfunktionen jedoch identisch.

Trotz der Relaxation der Funktionen mit Spinrichtung $\uparrow$ ist das Übergangsmatrixelement für die RIT-Rate wiederum gleich null. Wenn wir zu Gleichung 3.27 zurückgehen, erkennen wir, daß durch das Operatorpaar Projektionen gebildet werden, die allesamt den Zustand k besetzt haben, während im Endzustand dieser nicht besetzt ist. Da für die Spin-

richtung $\downarrow$ keine Relaxation eintritt, sind die Einelektronenfunktionen weiterhin zueinander orthogonal, sodaß das Matrixelement verschwindet. Um RIT-Beiträge zur Rate zu erhalten, ist Relaxation für die Spinrichtung des aufzufüllenden $1s$ -Zustands notwendig. Relaxation im dazu antiparallelen Spinsystem ist nicht ausreichend.

Da die Wellenfunktionen der Spinrichtung $\downarrow$ den Wellenfunktionen entsprechen, die im Fall der WH-Kopplung erhalten werden, sind die Ergebnisse für das CIT-Matrixelement identisch. Im Fall des Zwei-Niveau-Oberflächenmoleküls liefern also damit beide Kopplungsschemen bezüglich der Raten das gleiche physikalische Bild. Wesentlich für die Matrixelemente sind hierbei die Wellenfunktionen der Spinrichtung des aufzufüllenden $1s$ -Zustands. In den nächsten Kapiteln wird dieses Spinsystem daher bevorzugt diskutiert.

3.4.3 Die Auger-Abregung im Oberflächenmolekül mit erweiterter Basis auf dem Adteilchen

In dieser Näherung wird das Metall wiederum durch ein energetisch entartetes besetztes Band beschrieben, während nun für beide Spinrichtungen auf dem Adteilchen die $1s$ - und $2s$ -Funktion als Basis eingeführt werden. Die AD-Rate bzw. deren Matrixelement $\langle F|V|I \rangle$ wird nun für verschiedene Näherungen diskutiert. Zuerst wird angenommen, daß die Wellenfunktionen im Anfangs- wie auch im Endzustand durch

Löwdin-Orthogonalisierung gegeben seien. Diese Funktionen werden mit dem Zeichen ' gekennzeichnet und werden als orthogonalisierte Basis bezeichnet. Danach werden die Wellenfunktionen unter Verwendung der Wolfsberg-Helmholz-Näherung (2.33), (WH) ermittelt. Daran schließt sich die analoge Rechnung mit der Kopplung für Zustände positiver Energie (KZPE) an. Für beide Parameterisierungen wird die Rechnung sowohl ohne als auch mit Relaxation durchgeführt. Im ersten Fall wird die Slater-Determinante des Anfangszustands gebildet aus den Einelektronenfunktionen $|\tilde{1s}\rangle$ des Endzustands. Zum anderen werden natürlich auch die Anfangszustände in einer separaten Rechnung ermittelt und die sich daraus ergebenden Raten diskutiert. Im Fall der orthogonalisierten Basis und den Rechnungen ohne Relaxation ist die potentialinduzierte Rate wiederum gleich null. Das Operatorpaar $c_{\epsilon\uparrow}^+ c_{i\uparrow}$ führt den Anfangszustand in eine Slaterdeterminante über die keine $1\tilde{s}\downarrow$ -Funktionen enthält. Der Endzustand, der aus Einelektronenfunktionen des gleichen orthogonalen Satzes gebildet wird, besitzt jedoch die $1\tilde{s}\downarrow$ -Funktionen, sodaß der Überlapp verschwindet. In Tabelle T3.3 sind die Ergebnisse der verschiedenen Rechnungen dargestellt. Da wir im folgenden einfacher die Matrixelemente $\langle F|V|I\rangle$ anstelle der Raten diskutieren, sind lediglich die Gesamtraten angeführt, während die Matrixelemente nach RIT und CIT aufgeschlüsselt sind. Die Matrixelemente (Energieeinheit eV) beziehen sich auf den Übergang in ebene Wellen deren Energie im Intervall ϵ bis $\epsilon+\Delta\epsilon$ liegt. $\Delta\epsilon$ beträgt immer 0,25 eV.

Tabelle T3.3 AD-Übergangsraten und Übergangsmatrixelemente für das Oberflächenmolekül mit erweiterter Basis.

(a: ohne Relaxation, Verwendung der Endzustandsfunktionen,
b: mit Relaxation)

		Rate [10^9s^{-1}]	Matrixelemente [10^{-4}eV]			
			CIT		RIT	
			1s	2s	1s	2s
0		0,924	-0,20442	-1,3241	0	0
WH	a	0,215	0,084029	0,65263	0	0
	b	3,05	0,056700	0,43333	0,13936	2,1471
KZPE	a	0,0845	0,097392	0,36475	0	0
	b	1,19	0,094250	0,35427	-0,24688	-1,9335

0: Nach Löwdin orthogonalisierte Basis

WH: Wolfsberg-Helmholz Näherung

KZPE: Kopplung für Zustände mit positiver Energie

Verwendeter Parametersatz (Energieeinheit: eV):

$$\begin{aligned} \langle 1s | K \rangle &= 0,075, \quad \langle 2s | K \rangle = 0,433, \quad u_{11} = 26,48, \quad u_{12} = 5,1, \\ u_{22} &= 0,9, \quad E_{1s} = -49,34, \quad E_{2s} = -7,37, \quad \epsilon_K^0 = -2,75. \end{aligned}$$

Für den korrelationsinduzierten Übergang CIT gilt:

$$\langle F | V_{CIT} | I \rangle = \sum_{i,j,l} \sum_m \hat{A}_{mi}^{\uparrow} (\epsilon^{\uparrow} m^{\uparrow} | \hat{i}^{\uparrow} \hat{l}^{\uparrow}) \langle F | C_{\epsilon^{\uparrow}}^{\dagger} C_{i^{\uparrow} j^{\uparrow}}^{\dagger} C_{l^{\uparrow}}^{\dagger} | I \rangle$$

Die Entwicklung der Einelektronenfunktionen $|\hat{i}\rangle$ des Anfangszustands nach der Basis $|m\rangle$ wurde bisher nur für eine Funktion im Matrixelement ausgeführt. An Hand der Parameterisierung 3.11 kann man erkennen, daß diese Expansion nur für die Basisfunktionen des Adteilchens durchgeführt werden muß:

$$\langle F | V_{CIT} | I \rangle = \sum_{i,j,l} [(\epsilon^{\uparrow} 1s^{\uparrow} | \hat{j}^{\uparrow} \hat{l}^{\uparrow}) \hat{A}_{1si}^{\uparrow} + (\epsilon^{\uparrow} 2s^{\uparrow} | \hat{j}^{\uparrow} \hat{l}^{\uparrow}) \hat{A}_{2si}^{\uparrow}] \times \langle F | C_{\epsilon^{\uparrow}}^{\dagger} C_{i^{\uparrow} j^{\uparrow}}^{\dagger} C_{l^{\uparrow}}^{\dagger} | I \rangle$$

----- (3.31).

Der erste Summand wird als 1s-Basisanteil bezeichnet, der zweite als 2s-Basisanteil. Eine analoge Aufschlüsselung ist auch für den potentialinduzierten Übergang möglich:

$$\langle F | V_{PIT} | I \rangle = \sum_i [\langle \epsilon^{\uparrow} | v | 1s^{\uparrow} \rangle \hat{A}_{1si}^{\uparrow} + \langle \epsilon^{\uparrow} | v | 2s^{\uparrow} \rangle \hat{A}_{2si}^{\uparrow}] \times \langle F | C_{\epsilon^{\uparrow}}^{\dagger} C_{i^{\uparrow}}^{\dagger} | I \rangle$$

----- (3.32).

In der Tabelle T3.3 sind die Matrixelemente für beide Übergänge zusätzlich noch nach diesen Basisbeiträgen aufgespalten.

Im Fall der Rechnungen ohne Relaxation setzen sich bekanntlich die Slaterdeterminanten $|F\rangle$ und $|I\rangle$ aus dem gleichen orthonormalen Satz von Einelektronenfunktionen zusammen. Der Anfangszustand besitzt hierbei die Konfiguration $(1s^{\uparrow}2s^{\uparrow}K^{\uparrow}K^{\downarrow})$ der Endzustand ist charakterisiert durch $(1s^{\uparrow}1s^{\uparrow}K^{\uparrow}\epsilon^{\downarrow})$. Der einzig endliche Beitrag zur CIT-Rate ist dann gegeben durch die Operatoren des sogenannten direkten Übergangs:

$$a_{\epsilon^{\downarrow}}^{\dagger} a_{2s^{\uparrow}}^{\dagger} a_{1s^{\downarrow}}^{\dagger} a_{K^{\downarrow}}$$

----- (3.33).

Alle anderen Kombinationen ergeben, ebenso wie der RIT-Operator, Slaterdeterminanten, die zum Endzustand orthogonal sind und liefern folglich keine Beiträge.

Im Fall relaxierter Endzustandsfunktionen gilt dies natürlich nicht mehr. Auf Grund der Nichtorthogonalität ergeben sich nach Gleichung 3.9 weitere von null verschiedene Terme, die durch indirekte Übergänge resultieren. In den Modellrechnungen dieses Kapitels zeigt sich jedoch, daß die Relaxation relativ klein ist. Dies bedeutet, daß die Überlappintegrale $\langle 1s | 1s \rangle$ zwischen entsprechenden Funktionen ψ des Anfangs- und Endzustands nahezu eins sind, während die Integrale $\langle 1s | \tilde{\psi} \rangle$ zweier verschiedener Funktionen betragsmäßig klein bleibt:

$$\langle 1s | \tilde{j}s \rangle \approx \delta_{ij} \quad \text{-----} (3.34).$$

Für die CIT-Rate kann daher in guter Näherung nur der direkte Übergang betrachtet werden:

$$\langle F | V_{CIT} | I \rangle \approx (\epsilon 1s | 1\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow) A_{1s2s}^{\uparrow} + (\epsilon 2s | 1\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow) A_{2s2s}^{\uparrow}.$$

Für die RIT-Rate sind im vorliegenden Problem drei Operatoranordnungen zu diskutieren:

$$\langle F | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{1s \uparrow} | D \rangle = - \langle 1\hat{s} \uparrow 1\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow \epsilon \uparrow | 2\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow \hat{K} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle ;$$

$$\langle F | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{2s \uparrow} | D \rangle = \langle F | 1\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow \hat{K} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle ;$$

$$\langle F | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{K \uparrow} | D \rangle = - \langle F | 1\hat{s} \uparrow 2\hat{s} \uparrow \hat{K} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle .$$

In der ersten Zeile wird die Slaterdeterminante des Endzustands ausgeschrieben, in den folgenden Zeilen mit $|F\rangle$ abgekürzt. Mit Gleichung 3.9 gilt nun beispielsweise für den ersten Term:

$$\begin{aligned} \langle F | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_{1s \uparrow} | D \rangle &= \\ & \begin{vmatrix} \langle 1\hat{s} \uparrow | 2\hat{s} \uparrow \rangle < 1\hat{s} \uparrow | \hat{K} \uparrow \rangle < 1\hat{s} \uparrow | \epsilon \uparrow \rangle \\ \langle \hat{K} \uparrow | 2\hat{s} \uparrow \rangle < \hat{K} \uparrow | \hat{K} \uparrow \rangle < \hat{K} \uparrow | \epsilon \uparrow \rangle \\ \langle \epsilon \uparrow | 2\hat{s} \uparrow \rangle < \epsilon \uparrow | \hat{K} \uparrow \rangle < \epsilon \uparrow | \epsilon \uparrow \rangle \end{vmatrix} < 1\hat{s} \uparrow | \hat{K} \uparrow \rangle . \end{aligned}$$

Der zweite Faktor wäre im allgemeinen Fall mehrerer Funktionen mit Spinrichtung $\uparrow$ ebenfalls eine Determinante, deren Dimension der Zahl der Spinorbitale entspricht. Die Deter-

minante der Spinrichtung $\uparrow$ kann nun im Fall relativ kleiner Relaxation (3.34) durch einen Näherungsausdruck vereinfacht werden. In der Hauptdiagonale stehen Terme der Größenordnung eins bis auf den Überlapp $\langle 1\tilde{s}\uparrow | 2\hat{s}\uparrow \rangle$. In erster Ordnung bezüglich aller klein angenommenen Ausdrücke $\langle \tilde{i}\uparrow | \hat{j}\uparrow \rangle$ für $i=j$ ist also die Determinante gegeben durch $\langle 1\tilde{s}\uparrow | 2\hat{s}\uparrow \rangle$. Für die obigen Operatorpaare gilt sodann:

$$\begin{aligned} \langle F | C_{\epsilon\uparrow}^{\dagger} C_{1s\uparrow} | I \rangle &\approx -\langle 1\tilde{s}\uparrow | 2\hat{s}\uparrow \rangle \langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}\uparrow \rangle & ; \\ \langle F | C_{\epsilon\uparrow}^{\dagger} C_{2s\uparrow} | I \rangle &\approx \langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}\uparrow \rangle & ; \\ \langle F | C_{\epsilon\uparrow}^{\dagger} C_{\hat{K}\uparrow} | I \rangle &\approx -\langle \hat{K}\uparrow | 2\hat{s}\uparrow \rangle \langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}\uparrow \rangle & \text{-----} (3.35). \end{aligned}$$

Man sieht, daß die Überführung des Elektrons aus dem 2s-Niveau in den Kontinuumszustand $|\epsilon\uparrow\rangle$ den dominierenden Beitrag liefern wird:

$$\begin{aligned} \langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle &\approx (\langle \epsilon\uparrow | v | 1s\uparrow \rangle \hat{A}_{1s2s}^{\uparrow} + \langle \epsilon\uparrow | v | 2s\uparrow \rangle \hat{A}_{2s2s}^{\uparrow}) \times \\ &\quad \langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}\uparrow \rangle & \text{-----} (3.36). \end{aligned}$$

Die 2s-Basisanteile der RIT-bzw. CIT-Matrixelemente haben demnach den Faktor $\hat{A}_{2s2s}^{\uparrow}$, der immer näherungsweise eins ist. Die 1s-Anteile besitzen als Faktoren die Einmischung $\hat{A}_{1s2s}^{\uparrow}$ der 1s-Basis in die zu entleerende $|2\hat{s}\uparrow\rangle$ -Funktion. Diese liegt typischerweise zwischen 0,022 und 0,006. Daß dennoch vergleichsweise relativ große 1s-Anteile resultieren (siehe Tabelle T3.3), beruht auf den großen Beträgen der

1s-Basis-Matrixelemente, bei denen nach den Gleichungen 3.12 und 3.18 die Repulsion $\langle 1s1s|1s1s \rangle$ und die Rumpfenenergie E_{1s} der 1s-Funktion eingehen. Nach Entwicklung der restlichen Einelektronenfunktionen $|\hat{1s}^+\rangle$ und $|\hat{R}^+\rangle$ nach Basisfunktionen und Verwendung der Parameterisierungen 3.12 und 3.18 gilt abschließend:

$$\langle F|V_{CIT}|I\rangle \approx 1/2 \langle \epsilon|2s\rangle \hat{A}_{2s}^{\dagger} \hat{\Sigma}_{m1s}^{\dagger} \hat{A}_{nk}^{\dagger} (2s2s|mn) ;$$

$$\langle F|V_{RIT}|I\rangle \approx \langle \epsilon|2s\rangle (E_{2s} - \epsilon) \hat{A}_{2s2s}^{\dagger} \langle 1\tilde{s}^+|\hat{R}^+\rangle$$

----- (3.37).

In den folgenden Unterkapiteln von 3.4 werden nun die exakt nach Gleichungen 3.8, 3.9, 3.11, 3.12 und 3.18 ermittelten Matrixelemente der Tabelle T3.3 in Beziehung gesetzt zu den Näherungsformeln 3.37. Darüber hinaus werden die aus den Chemisorptionsrechnungen erhaltenen Wellenfunktionen angenähert durch analytische Modelle, für die dann ebenfalls analytische Näherungslösungen erhältlich sind.

3.4.3.1 Orthogonalisierte Wellenfunktionen

Die nach Löwdin orthogonalisierten Wellenfunktionen sind gegeben durch die Transformation:

$$(|1s'\rangle, |2s'\rangle, |K'\rangle) = (|1s\rangle, |2s\rangle, |K\rangle) \underline{S}^{-1/2}$$

wobei die Matrix $\underline{S}^{-1/2}$ in einer Reihenentwicklung aus der Überlappmatrix $\underline{S}$

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \langle 1s | K \rangle \\ 0 & 1 & \langle 2s | K \rangle \\ \langle K | 1s \rangle & \langle K | 2s \rangle & 1 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 & s_1 \\ 0 & 1 & s_2 \\ s_1^x & s_2^x & 1 \end{pmatrix} \quad \text{-----}(3.38)$$

dargestellt werden kann. Mit

$$\underline{S} = \underline{S} - \underline{1}$$

gilt:

$$\begin{aligned} \underline{S}^{-1/2} &= \underline{1} - 1/2 \underline{S} + (1 \cdot 3/2 \cdot 4) \underline{S}^2 - (1 \cdot 3 \cdot 5/2 \cdot 4 \cdot 6) \underline{S}^3 \\ &+ \dots \end{aligned} \quad \text{-----}(3.39).$$

Die Überlappintegrale s_1 und s_2 sind im vorliegenden Problem reell. Neben der Reihenentwicklung kann auch eine exakte

Lösung für die Matrix $\underline{S}^{-1/2}$ ermittelt werden. Da diese jedoch unhandlich ist und wir nur an einfachen Näherungen interessiert sind, wird diese im Weiteren nicht verwendet.

$$\underline{S}^{-1/2} \approx \begin{pmatrix} 1+s_1^2 a & s_1 s_2 a & -s_1 b \\ s_1 s_2 a & 1+s_2^2 a & -s_2 b \\ -s_1 b & -s_2 b & 1+ca \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} a &= r/(1-c) \sqrt{2c(1-r)} - 1/C & ; & \quad b = \sqrt{(1-r)/2c} / r \\ c &= s_1^2 + s_2^2 & ; & \quad r = \sqrt{1-c} \end{aligned} \quad \text{-----}(3.40).$$

Mit $s_1=0,075$, $s_2=0,433$ und einer (willkürlich festgelegten) unteren Schranke von 0,01 müssen wir in den Reihenentwicklungen lineare Terme in s_1 , alle Potenzen von s_2 bis s_2^5 und die Produkte $s_1 s_2$ und $s_1 s_2^2$ mitnehmen. Es ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} (\underline{S}^{-1/2})_{11} &= 1 & ; \\ (\underline{S}^{-1/2})_{22} &= (\underline{S}^{-1/2})_{33} = 1 + 3s_2^2/8 + 35s_2^4/128; \\ (\underline{S}^{-1/2})_{12} &= (\underline{S}^{-1/2})_{21} = 3s_1 s_2/8 & ; \\ (\underline{S}^{-1/2})_{13} &= (\underline{S}^{-1/2})_{31} = -s_1/2 - 5s_1 s_2^2/16; \\ (\underline{S}^{-1/2})_{23} &= (\underline{S}^{-1/2})_{32} = -s_2/2 - 5s_2^3/16 - \\ & \quad 63s_2^5/256 \end{aligned}$$

----- (3.41).

In der Tabelle T3.4 werden die mit obigen Näherungsformeln ermittelten Werte von $\underline{S}^{-1/2}$ verglichen mit den exakten aus 3.40.

Tabelle T3.4 Die Matrix $\underline{S}^{-1/2}$ für $s_1=0,075$ und $s_2=0,433$. Rechts das exakte Resultat, links die Näherung. Die Matrix ist symmetrisch, sodaß lediglich eine Hälfte angegeben wird.

1,0	0,01218	-0,04189	1,00246	0,01422	-0,04285
	1,07992	-0,24562		1,08211	-0,24739
		1,07992			1,08457

Wir wollen nun die Auger-Raten nach 3.37 berechnen, unter der Voraussetzung, daß die Wellenfunktionen (entsprechend dem Resultat des Oberflächenmoleküls) gegeben sind durch die nach Löwdin orthogonalisierte Basis. Wie sich später (siehe Tabelle T3.5) zeigen wird, ähneln die tatsächlich ermittelten Wellenfunktionen in manchen Fällen (WH-Kopplung) den orthogonalisierten Basisfunktionen. Da wir für den Anfangs- und Endzustand die selben Einteilchenfunktionen verwenden, ist der potentialinduzierte Übergang gleich null. Die Basismatrixelemente, die für die CIT-Rate durch Gleichung 3.12 gegeben sind, werden hier wie folgt angenähert:

$$(2s2s|1sK) \approx s_1 u_{12}/2 (1 + u_{22} s_2^2/u_{12});$$

$$(2s2s|2sK) \approx s_2 u_{22}/2 (1 + s_2^2);$$

$$(2s2s|KK) \approx s_2^2 u_{22};$$

$$\text{mit } u_{12} = (1s1s|2s2s) \text{ und } u_{22} = (2s2s|2s2s)$$

----- (3.42).

Man erhält als Endresultat:

$$\langle F|V_{\text{CIT}}|I \rangle = \langle \epsilon|2s \rangle (u_{22} - u_{12}) s_1 s_2^2/16$$

----- (3.43).

Hierzu werden wiederum (wie auch für 3.42) alle Potenzen berücksichtigt, die zur Berechnung von $\underline{s}^{-1/2}$ herangezogen wurden. Man erhält als Ergebnis, daß im Fall identischer Repulsionsintegrale u_{12} und u_{22} das Matrixelement verschwindet. Dieses Ergebnis ist nicht nur im Rahmen dieser Näherung gültig. Wenn man die Matrix $\underline{s}^{-1/2}$ numerisch bis zur zwanzigsten Potenz von $\underline{s}$ entwickelt, ergibt sich für u_{12} u_{22} im Rahmen der Rechengenauigkeit ein Matrixelement von null. Wenn wir zusätzlich die Bedingung $u_{11} = u_{12} = u_{22}$ einführen verschwindet auch der $1s$ -Beitrag und die Gesamtrate ist null.

Im Fall mehrerer Adniveaus ergibt sich also ein zum vorhergehenden Beispiel des Oberflächenmoleküls analoges Bild. Dazu müssen wir allerdings annehmen, daß die Wellenfunktionen wiederum durch Löwdin-Orthogonalisierung gegeben

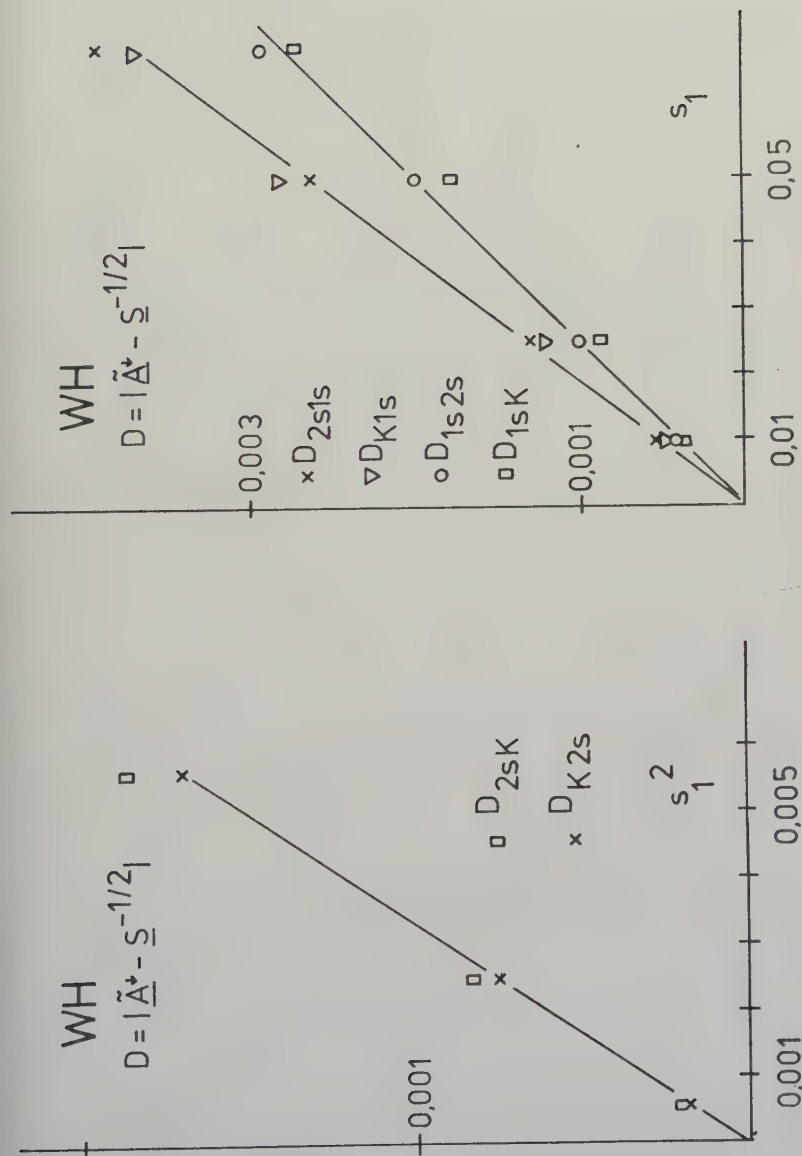
sind. Sind die Repulsionsintegrale identisch, so führt wiederum destruktive Interferenz aller Terme zu einer Auslöschung der CIT-Rate. In realistischen Systemen haben die Repulsionen zwischen den Basisorbitalen des Adteilchens jedoch verschiedene Größen. Im vorliegenden Beispiel entsprechen sie den Wechselwirkungen in einem Heliumatom, das sich 2 au hinter der Sommerfeldkante einer Caesiumoberfläche befindet:

$$u_{11} = 26,48 \text{ eV}; u_{12} = 5,10 \text{ eV}; u_{22} = 0,90 \text{ eV}.$$

Mit Gleichung 3.43 errechnet sich für das Matrixelement ein Wert von $-1,02 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$, das, verglichen mit dem exakten Resultat des 2s-Basisanteils von $-1,3241 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$, etwas zu groß ausfällt.

3.4.3.2 Konstruktion der Vielteilchenfunktionen aus Einelektronenfunktionen des Endzustands, Wolfsberg-Helmholz Kopplung

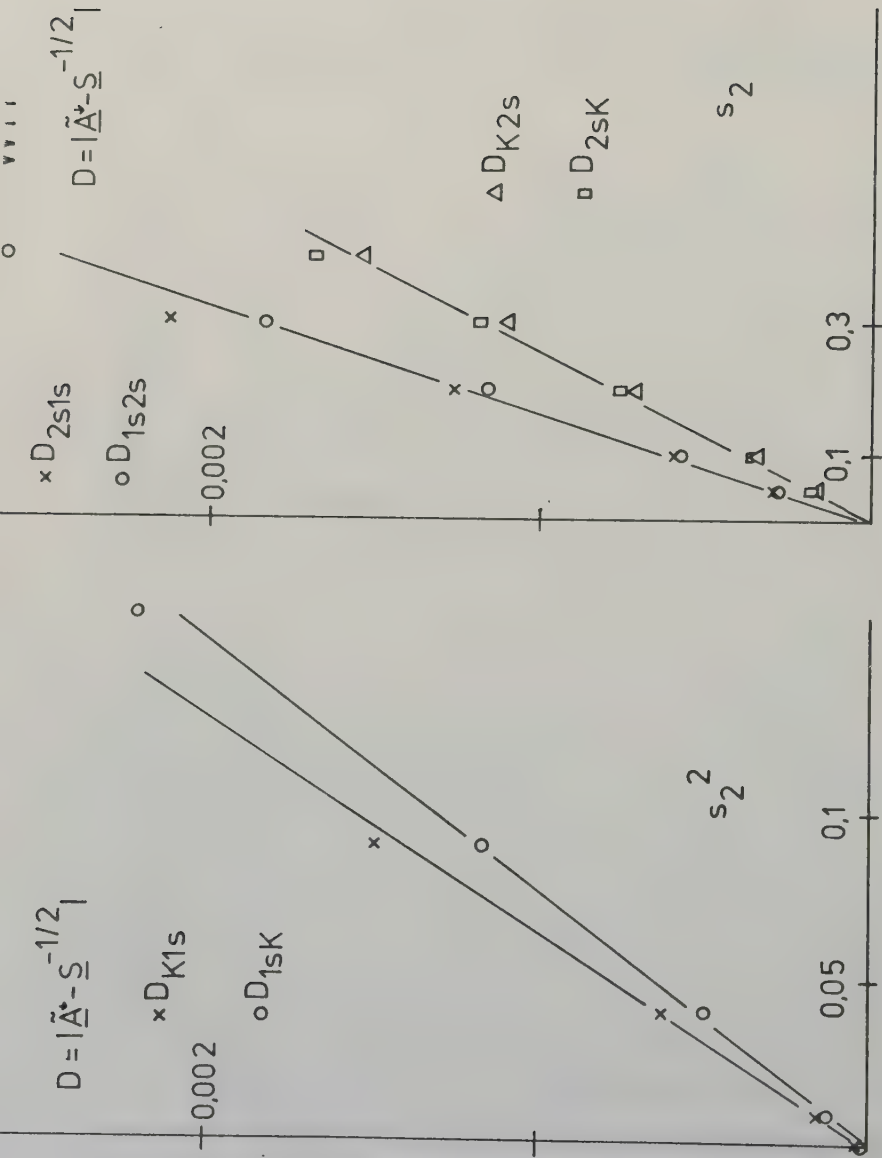
Wenn wir die 2s-Kopplung nach Wolfsberg und Helmholz annähern, ergeben sich Eigenfunktionen, die der orthogonalisierten Basis ähneln. In der Tabelle T3.5 wird die Koeffizientenmatrix $\tilde{A}^\dagger$ aufgeführt. Der erste Spaltenvektor bezieht sich auf die Funktion $|1\tilde{s}^\dagger\rangle$, der zweite beschreibt $|2\tilde{s}^\dagger\rangle$ und der dritte die Metallfunktion $|\tilde{R}^\dagger\rangle$. Die erste Zeile beinhaltet die 1s-Beimischungen, die zweite die Koeffizienten der 2s-Funktion und die dritte die der Metallbasis $|K\rangle$. Darüber hinaus wird in der Tabelle die Differenz $\tilde{A}^\dagger - \underline{S}^{-1/2}$ aufgeführt. Diese wird außerdem für einige relevante Matrixelemente in den Abbildung F3.6 bis F3.7 gegen die Überlappintegrale s_1, s_2 bzw. deren Quadrate aufgetragen. Man sieht, daß die Differenzen $D_{1s2s} = \tilde{A}_{1s2s}^\dagger - s_{12}^{-1/2}$ und D_{2s1s} proportional zu $s_1 s_2$ gehen. D_{K1s} und D_{1sK} haben näherungsweise die Abhängigkeit $s_1 s_2^2$. Die Abweichungen D_{ii} der Diagonalterme sind allesamt ca. eine Zehnerpotenz kleiner als die Differenzen der Nichtdiagonalelemente. Das analytische Modell behält die Diagonalterme und die Koeffizienten $\tilde{A}_{2sk}^\dagger$ und $\tilde{A}_{k2s}^\dagger$ der orthogonalisierten Basis bei. (Man beachte, daß Abhängigkeiten proportional $s_1^2 s_2$ vernachlässigt werden!). Die restlichen Matrixelemente werden nun durch vier Parameter so angepaßt, daß die oben diskutierten Abhängigkeiten der Differenz $\tilde{A}^\dagger - \underline{S}^{-1/2}$ erhalten werden.



F 3.6 Differenz zwischen den Koeffizienten der Endzustandsrechnung

(WH-Kopplung) und den Koeffizienten der orthogonalisierten Basis.

Abhängigkeit vom Überlapp s_1 .



F 3.7 Differenz zwischen den Koeffizienten der Endzustandsrechnung (WH-Kopplung) und den Koeffizienten der orthogonalisierten Basis. Abhängigkeit vom Überlapp s_2 .

Tabelle T3.5 Koeffizientenmatrix. $\underline{\tilde{A}}^\dagger$ (links) und Differenz $\underline{\tilde{A}}^\dagger - \underline{\tilde{S}}^{-1/2}$ (rechts). Diese beziehen sich auf den Endzustand mit WH-Kopplung. (Erklärung siehe Text)

	$ 1\tilde{s}\rangle$	$ 2\tilde{s}\rangle$	$ 1\tilde{k}\rangle$	$ 1\tilde{s}\rangle$	$ 2\tilde{s}\rangle$	$ 1\tilde{k}\rangle$
$ 1s\rangle$	1,002612	0,011287	-0,040155	0,149	-2,935	2,696
$ 2s\rangle$	0,018123	1,082477	-0,245514	3,901	0,370	1,879
$ k\rangle$	-0,046487	-0,249099	1,084030	-3,636	-1,706	-0,540

$\underline{\tilde{A}}^\dagger$

$(\underline{\tilde{A}} - \underline{\tilde{S}}^{-1/2}) \times 10^3$

Es ergibt sich für die Koeffizientenmatrix:

$$\underline{\tilde{A}}_M = \begin{pmatrix} 1 & as_1s_2 & -s_1(1/2+bs_2^2) \\ a's_1s_2 & s_{22}^{-1/2} & s_{23}^{-1/2} \\ -s_1(1/2+b's_2^2) & s_{32}^{-1/2} & s_{33}^{-1/2} \end{pmatrix} \quad \text{-----}(3.44).$$

Aus den Orthogonalitätsbedingungen ergeben sich folgende Relationen:

$$a+a'=3/4; \quad b+b'=a'/2+7/16.$$

Die Koeffizientenmatrix des analytischen Modells ist für die Parameterwahl $a=1/4$, $a'=1/2$, $b=3/16$ und $b'=1/2$ in der

Tabelle T3.6 dargestellt.

Tabelle T3.6 Koeffizientenmatrix des analytischen Modells 3.55 mit $a=1/4$, $a'=1/2$, $b=3/16$ und $b'=1/2$.

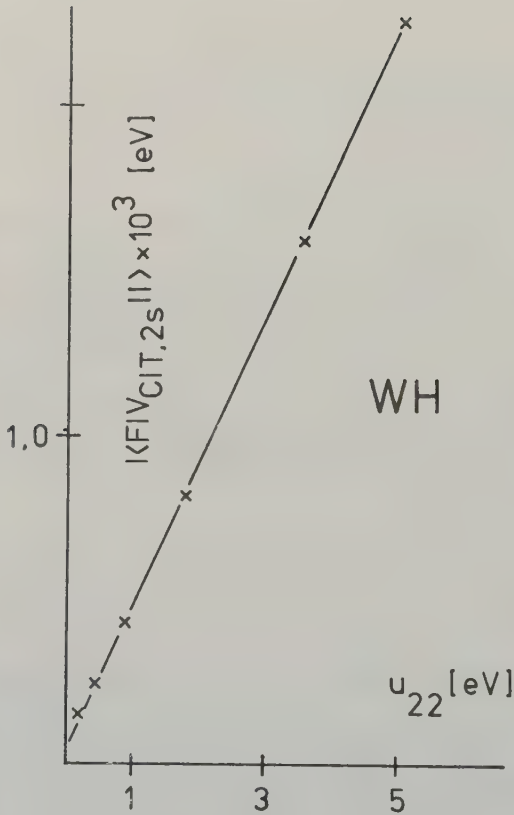
1,0	0,00812	-0,04014
0,01624	1,07992	-0,24739
-0,04453	-0,24739	1,07992

Wenn wir nun aus Gleichung 3.37 mit den Koeffizienten 3.44 das CIT-Matrixelement berechnen, erhalten wir als Resultat:

$$\langle F | V_{\text{CIT}} | I \rangle = 1/2 \langle \epsilon | 2s \rangle s_1 s_2^2 [(3/16-b)u_{12} + u_{22}/8] \\ \text{-----}(3.45).$$

Man erkennt, daß für $b=3/16$ (also einem durchaus realistischen Wert von b) das Matrixelement nur noch von der Repulsion u_{22} zwischen den $2s$ -Basisfunktionen abhängig ist. Da wie sich zeigen wird, der CIT-Mechanismus für die relaxierte Rechnung des nächsten Kapitels 3.4.3.3 nach dem gleichen Schema abläuft, sei hier auf Abbildung F3.8 verwiesen. In dieser wird die Abhängigkeit des exakt ermittelten $2s$ -Anteils aufgetragen gegen die Repulsion u_{22} . Man erkennt eine lineare Abhängigkeit und ein Achsenabschnitt der nahezu null ist. Es zeigt sich damit, daß die proportional zu u_{12}

gehenden Terme tatsächlich für das exakte Übergangsmatrixelement unerheblich sind. Das Elektron des Metalls bedient sich also bevorzugt der 2s-Basis um in die 1s-Eigenfunktion überzugehen. Diese besitzt durch Wechselwirkung mit dem Metall eine 2s-Einmischung, die proportional $s_1 s_2$ geht. Der Übergang in die 2s-Basis erfolgt proportional s_2 , sodaß eine Gesamtabhängigkeit von $s_1 s_2^2$ erwartet wird. Diese Abhängigkeit wird (wiederum im Fall der relaxierten Rechnung) in Abbildung F3.9 gezeigt. Die Effizienz der 2s-Basis beruht natürlich auf dem großem Überlappintegral zwischen dem 2s- und der Metallfunktion. Da für beide übergehenden Elektronen die 2s-Basis wesentlich ist, zeigt das Matrixelement in guter Näherung lediglich eine Abhängigkeit von u_{22} (und nicht von u_{12}).



F 3.8 2s-Basisanteil des CIT-Matrixelementes der WH-Rechnung mit Relaxation. Abhängigkeit von der Repulsion auf dem 2s-Niveau.

3.4.3.3 Getrennte Berechnung von Anfangs- und Endzustand, Wolfsberg-Helmholz Kopplung

Es wird nun zusätzlich der Anfangszustand in einer getrennten Chemisorptionsrechnung ermittelt. Die resultierende Koeffizientenmatrix $\hat{A}^\dagger$ ist in der Tabelle T3.7 zusammen mit der Differenz $\hat{A}^\dagger - \hat{S}^{-1/2}$ dargestellt.

Tabelle T3.7 Koeffizientenmatrix $\hat{A}^\dagger$ und Differenz $\hat{A}^\dagger - \hat{S}^{-1/2}$.
Diese beziehen sich auf den Anfangszustand mit WH-Kopplung.

	$ 1s^\dagger\rangle$	$ 2s^\dagger\rangle$	$ k^\dagger\rangle$	$ 1s^\dagger\rangle$	$ 2s^\dagger\rangle$	$ k^\dagger\rangle$
$ 1s\rangle$	1,002610	0,010470	-0,40432	0,147	-3,750	2,418
$ 2s\rangle$	0,018977	1,082816	-0,243946	4,775	0,709	3,444
$ k\rangle$	-0,046389	-0,250633	1,083681	-3,539	-3,243	-0,889
	$\hat{A}^\dagger$			$(\hat{A}^\dagger - \hat{S}^{-1/2}) \times 10^3$		

Ein Vergleich mit der Koeffizientenmatrix des Endzustands (T3.5) lehrt, daß die Matrizen einander sehr ähnlich sind und damit die Relaxation klein bleibt. Das analytische Modell 3.44 wird daher beibehalten. Die Rate ist wiederum nur von u_{22} abhängig nicht jedoch von u_{12} . Dies folgt

aus Abbildung F3.8: Das Matricelement des dominierenden 2s-Anteils ist angetragen gegen u_{22} , wobei der Achsenabschnitt ($u_{22}=0$) in guter Näherung gleich Null ist. Näherungsweise sollte auf Grund der Gleichung 3.45 das Ergebnis für beide Rechnungen gleich sein. Tatsächlich ist das unrelaxierte Matricelement eineinhalbmals größer. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß Terme höherer Ordnung (z.B. $s_1 s_2^3$) wesentliche Beiträge liefern. Man sieht dies schon beim Vergleich der Koeffizientenmatrizen des analytischen Modells und der exakten Wellenfunktionen. Abschließend sei auf die Abhängigkeit des Matricelements von den Überlappintegralen s_1 und s_2 hingewiesen (siehe Abbildung F3.9). Analog zu den Ausführungen des vorangehenden Kapitels ist eine Proportionalität zum Produkt $s_1 s_2^2$ zu erwarten. Diese wird auch näherungsweise für nicht zu große Werte von s_2 (jedoch $s_2 > s_1$) gefunden. Auch hier ist zu erkennen, daß für große Überlappintegrale s_2 die Abweichung erheblich ist und damit die einfache Beschreibung des analytischen Modells zusammenbricht.

Eine wesentliche Veränderung zur vorgehenden Rechnung ergibt sich jedoch für die RIT-Rate. Da nun die Einelektronenfunktionen des Anfangs- und des Endzustands voneinander abweichen, sind endliche Beiträge zu erwarten. Ein Blick auf die Tabelle T3.3 lehrt, daß tatsächlich das RIT-Matricelement (2s-Basisanteil) erheblich größer ist als der CIT-Term, und die Gesamtrate daher durch die relaxations-

bedingte RIT-Rate gegeben ist.

Für das RIT-Übergangsmatrixelement ist nach Näherungsformel 3.37 die Diskussion des Überlappintegrals $\langle 1\tilde{s}+|\hat{R}+\rangle$ notwendig. In dieses geht die $1s$ -Funktion des Endzustands und die Metallfunktion des Anfangszustands ein. Wir führen nun die Relaxation $|\Delta K\rangle$ des Metallzustands ein:

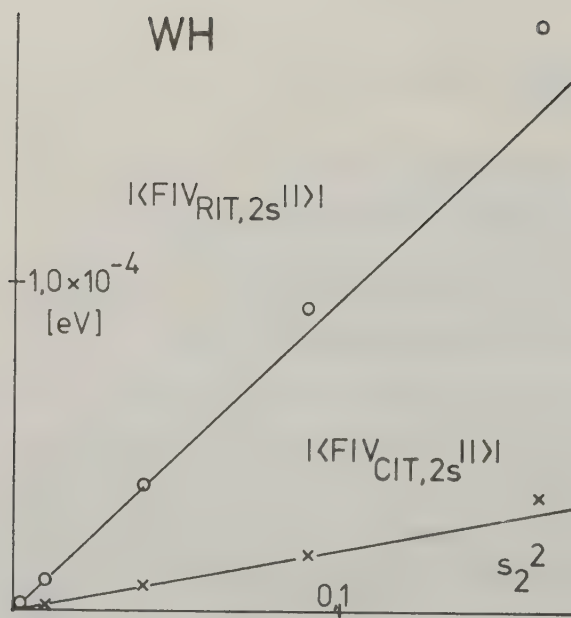
$$\begin{aligned} |\tilde{R}+\rangle &= |\hat{R}+\rangle - |\Delta K\rangle \quad ; \\ |\Delta K\rangle &= (\hat{A}_{ik}^\dagger - \tilde{A}_{ik}^\dagger)|i\rangle \quad \text{-----}(3.46). \end{aligned}$$

Da die $|1\tilde{s}\rangle$ -Funktion orthogonal zu $|\hat{R}+\rangle$ ist, gilt

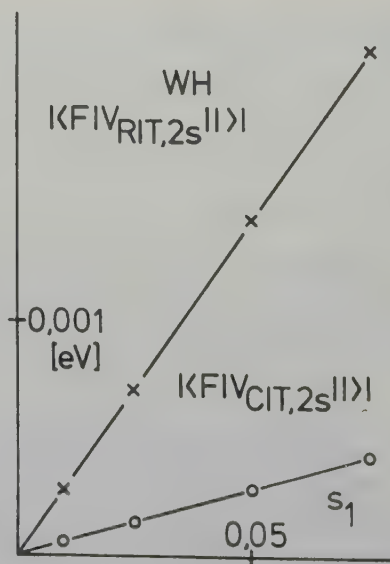
$$\langle 1\tilde{s}+|\hat{R}+\rangle = \langle 1\tilde{s}+|\Delta K\rangle \quad \text{-----}(3.47).$$

Man könnte natürlich statt (3.47) auch $\langle \Delta 1s|\hat{R}+\rangle$ diskutieren, was zu identischen Ergebnissen führen müßte. Ein Vergleich der Tabellen T3.5 und T3.7 zeigt jedoch, daß die Metallwellenfunktion prozentual stärker relaxiert. Dies ist noch viel ausgeprägter im Fall der KZPE-Parameterisierung (Kap. 3.4.3.5). Außerdem wird in Kap. 3.4.4 die Energieabhängigkeit der Relaxation zu diskutieren sein, die am einfachsten als Variation von $|\Delta K\rangle$ mit ϵ_K zu verstehen ist.

Wir können nun damit die Auswirkung der einzelnen Basisbeiträge $\hat{A}_{iK}^\dagger - \tilde{A}_{iK}^\dagger$ der Relaxation auf den Überlapp bestimmen. Nach Tabelle T3.8 ergibt sich, daß die Relaxation



F3.9 2s-Basisanteile des RIT- und CIT-Matrixelementes aus der Rechnung mit WH-Kopplung. Abhängigkeiten von den Überlappintegralen s_1 und s_2 .



des Metallzustands auf der 1s-Basis den entscheidenden Anteil zum Überlapp und damit zur RIT-Rate ergibt.

Tabelle T3.8 Aufschlüsselung des Überlappintegrals $\langle 1\tilde{s}^+ | \tilde{K}^+ \rangle$ nach Basis beiträgen zur Relaxation $|\Delta K\rangle$.

$$|\Delta K\rangle = -0,00277|1s\rangle + 0,00157|2s\rangle - 0,00349|K\rangle$$

$$(\hat{A}_{1sK}^\dagger - \tilde{A}_{1sK}^\dagger) \langle 1\tilde{s}^+ | 1s \rangle = -2,77 \times 10^{-4}$$

$$(\hat{A}_{2sK}^\dagger - \tilde{A}_{2sK}^\dagger) \langle 1\tilde{s}^+ | 2s \rangle = -0,03 \times 10^{-4}$$

$$(\hat{A}_{KK}^\dagger - \tilde{A}_{KK}^\dagger) \langle 1\tilde{s}^+ | K \rangle = -0,13 \times 10^{-4}$$

Hierbei geht lediglich die Veränderung der 1s-Beimischung zwischen Anfangs- und Endzustandsrechnung ein. Diese ist mit der Differenz $\tilde{A}_{1sK}^\dagger - S_{13}^{-1/2}$ vergleichbar und geht proportional $s_1 s_2^2$. Man beachte, daß der linear mit s_1 veränderliche große Sockelbeitrag zum Koeffizienten in beiden Rechnungen identisch ist und sich bei der Differenzbildung weghebt. Man erhält also auch eine Abhängigkeit $s_1 s_2^2$ für das RIT-Übergangsmatrixelement. Diese ist in der Abbildung F3.9 dargestellt. Damit gilt auch hier wiederum, daß die 2s-Basis entscheidenden Anteil zum Übergang besitzt.

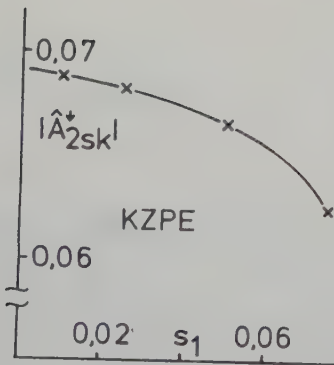
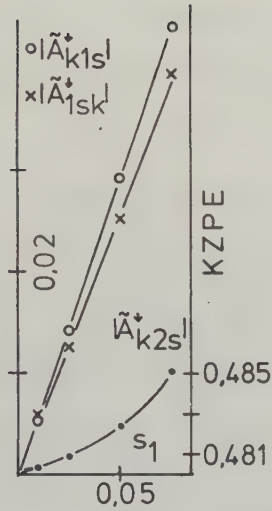
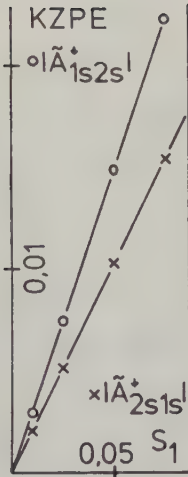
3.4.3.4 Konstruktion der Vielteilchenfunktionen aus den Eielektronenfunktionen des Endzustands; Kopplung für Zustände mit positiver Energie

Im Endzustand, dessen Konfiguration durch $1s\uparrow 1s\uparrow k\uparrow \epsilon\uparrow$ gegeben ist, liegt das Helium in seiner Grundzustandskonfiguration vor. Daher liegt der $2s$ -Zustand für beide Spinrichtungen über dem Vakuumniveau. Nach den Ausführungen des Kapitels 2.3.4 sollen unter diesen Umständen die $2s$ -Basisfunktionen nicht in die Metallfunktionen einmischen. Dieses Verhalten wird durch die Kopplung von Zuständen positiver Energie KZPE erreicht. In der Tabelle T3.9 ist die resultierende Koeffizientenmatrix zusammen mit der Matrix eines analytischen Modells angeführt.

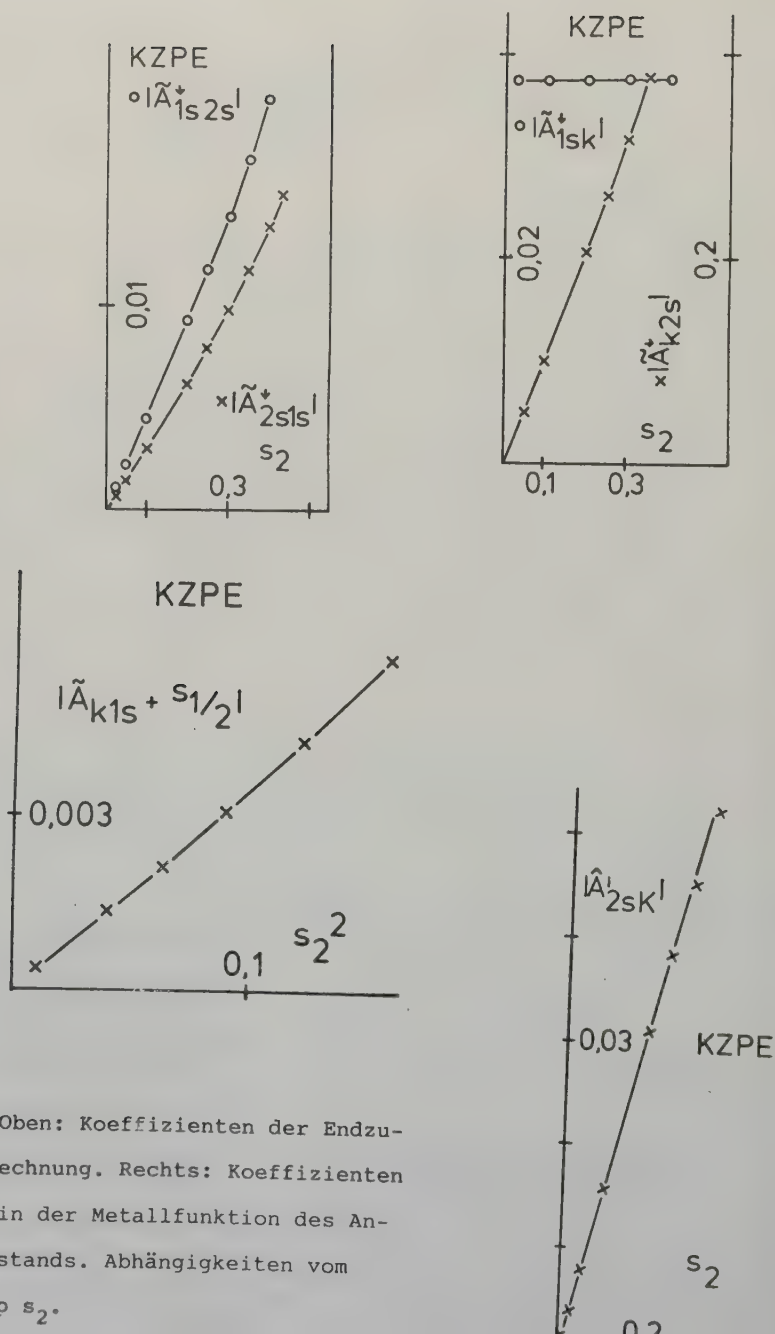
Tabelle T3.9 Koeffizientenmatrix (Spinrichtung $\uparrow$).

Links: numerisches Resultat, rechts: analytisches Modell.

	$ 1\tilde{s}\uparrow\rangle$	$ 2\tilde{s}\uparrow\rangle$	$ \tilde{k}\uparrow\rangle$	$ 1\tilde{s}\uparrow\rangle$	$ 2\tilde{s}\uparrow\rangle$	$ \tilde{k}\uparrow\rangle$
$ 1s\rangle$	1,002525	0,022381	-0,037591	1,0	0,0182	-0,0375
$ 2s\rangle$	0,015461	1,110007	0,002552	0,0142	1,1025	0,0
$ k\rangle$	-0,044352	-0,485132	1,001006	-0,0436	-0,4736	1,0



F 3.10 Koeffizienten aus
Rechnungen mit Kopplung
KZPE. Oben: Endzustands-
rechnung. Links: Anfangs-
zustandsrechnung. Abhän-
gigkeit vom Überlapp s_1 .



F 3.11 Oben: Koeffizienten der Endzustandsrechnung. Rechts: Koeffizienten des 2s in der Metallfunktion des Anfangszustands. Abhängigkeiten vom Überlapp s_2 .

Dieses geht davon aus, daß die Matrixelemente die gleiche Abhängigkeit von den Überlappintegralen s_1 und s_2 zeigen wie die entsprechenden Matrixelemente der Matrix $\underline{S}^{-1/2}$. Unterstützung findet diese Annahme von den in den Abbildungen F3.10 und F3.11 dargestellten Abhängigkeiten einiger Matrixelemente von den Überlappwerten s_1 und s_2 . Diese werden für jede Chemisorptionsrechnung unabhängig voneinander variiert. Das analytische Modell geht davon aus, daß die Einmischung der 2s-Basis in die Metallfunktionen vernachlässigt werden kann und die 1s-Beimischung in diese durch $-s_1/2$ gegeben ist. Die 1s-Eigenfunktion orientiert sich an der nach Löwdin orthogonalisierten 1s-Basis. Die $|2\tilde{s}^+\rangle$ -Funktion ist endlich durch Orthogonalisierung zu $|1\tilde{s}^+\rangle$ und $|\tilde{k}^+\rangle$ gegeben. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der im Kapitel 3.4.3.1 angegebenen Potenzen von s_1 und s_2 für die Koeffizientenmatrix des analytischen Modells:

$$\underline{\tilde{A}}_M = \begin{pmatrix} 1 & 9s_1s_2/16 & -s_1/2 \\ 7s_1s_2/16 & 1+s_2^2/2+3s_2^4/8 & 0 \\ -s_1(1+7s_2^2/8)/2 & -s_2(1+s_2^2/2+3s_2^4/8) & 1 \end{pmatrix} \quad \text{-----}(3.48).$$

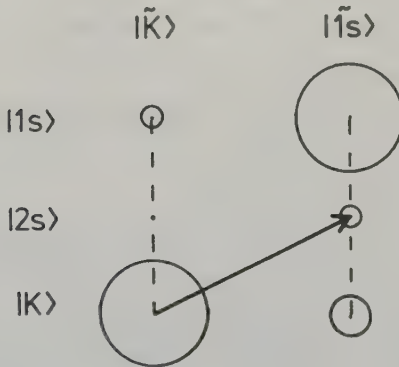
Wenn wir damit das CIT-Matrixelement berechnen, ergibt sich angenähert:

$$\langle F | V_{\text{CIT}} | I \rangle \approx 7/64 \langle \epsilon | 2s \rangle s_1 s_2^2 u_{22} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$$

----- (3.49).

Exakt ergibt sich ein Wert von $3,6475 \cdot 10^{-5}$. Wie im Fall der Wolfsberg-Helmholz Rechnung des Kapitels 3.4.3.2 ist damit das CIT-Übergangsmatrixelement nicht von der Repulsion u_{12} abhängig.

Alle Terme heben sich gegenseitig auf bis auf den Übergang $A_{1s2s}^\dagger A_{2s1s}^\dagger A_{kk}^\dagger (2s2s | 2sk)$. Dieser ist in Abbildung F3.12 skizziert.



F3.12 Dominierender Basisübergang der zur Näherung 3.49 beiträgt. Links: Zu entleerende Metallfunktion. Rechts: Die aufzufüllende $1s$ -Funktion. Die Koeffizienten sind durch Kreise dargestellt, deren Fläche qualitativ dem Koeffizienten entsprechen soll.

Die $1\tilde{s}\uparrow$ -Funktion erhält durch die Wechselwirkung mit dem Metall einen diffuseren Charakter. Dieser wird durch eine 2s-Einmischung beschrieben. Über diesen Anteil der 1s-Funktion wird sodann das Metallelektron übertragen. Die den Übergang herbeiführende Wechselwirkung ist gegeben durch die Repulsion der Überlappladungen $\psi_{\varepsilon\uparrow}^*(\underline{r}_1)\psi_{2s\uparrow}(\underline{r}_1)$ und $\psi_{2s\uparrow}^*(\underline{r}_2)\psi_{k\uparrow}(\underline{r}_2)$.

3.4.3.5 Gesamte Berechnung von Anfangs- und Endzustand; Kopplung für Zustände mit positiver Energie

In dem hier in zusätzlicher Rechnung bestimmten Anfangszustand besitzt das Helium die Konfiguration $1s\uparrow 2s\uparrow$. Die unbesetzte Funktion $|2\hat{s}\uparrow\rangle$ ist der Repulsion zweier Elektronen ausgesetzt, sodaß ihre Einteilchenenergie mit -0,8417 eV nahe Vakuumniveau liegt. Es ist folglich zu erwarten, daß die 2s-Einmischung in den Metallzustand $|\hat{k}\uparrow\rangle$ zwischen den bisher diskutierten Extremfällen liegt: Zum einen der Grundzustandsrechnung (KZPE) des Kapitels 3.4.3.4 mit nahezu verschwindender Einmischung, zum anderen der Wolfsberg-Helmholz Rechnung (Kapitel 3.4.3.3), bei der die Einmischung grob $-s_2/2$ beträgt. Die in Tabelle T3.10 aufgeführte Koeffizientenmatrix zeigt, daß die Metallwellenfunktionen zwar mehr zur Grundzustandsrechnung tendieren, jedoch die Relaxation der Metallfunktionen deutlich größer ist als im Fall der reinen Wolfsberg-Helmholz-Kopplung.

Tabelle T3.10 Koeffizientenmatrix A des Anfangszustands und Differenz $\hat{A}-\tilde{A}$ (Spinrichtung $\uparrow$, KZPE-Kopplung).

	$ 1\hat{s}\uparrow\rangle$	$ 2\hat{s}\uparrow\rangle$	$ \hat{k}\uparrow\rangle$			
$ 1s\rangle$	1,002578	0,017915	-0,038578	0,053	-4,466	-0,987
$ 2s\rangle$	0,017933	1,108207	-0,062589	2,472	-1,800	-65,14
$ K\rangle$	-0,045563	-0,425452	1,027739	-1,211	56,68	26,73

$\hat{A}$

($\hat{A}-\tilde{A}$) $\times 10^3$

Ein analytisches Modell für die Eigenfunktionen geht von einem Metallzustand $|\hat{k}\uparrow\rangle$ aus, der nun zusätzlich eine endliche $|2s\rangle$ -Komponente $\hat{A}_{2sk}^\dagger$ besitzt. Aus Abbildung F3.11 ist zu ersehen, daß diese proportional zu s_2 geht und in erster Näherung unabhängig von s_1 ist. Wir setzen daher an:

$$|\hat{k}\uparrow\rangle = N_k (s_1/2 |1s\uparrow\rangle - a s_2 |2s\uparrow\rangle + |k\uparrow\rangle)$$

$$N_k \approx 1 + s_2^2 a(1-a/2)$$

----- (3.50).

Um die Ausdrücke übersichtlich zu halten, werden nur die Potenzen s_1 , $s_1 s_2$, $s_1 s_2^2$, s_2 , s_2^2 und s_2^3 berücksichtigt. Wenn wir davon ausgehen, daß der Koeffizient $\hat{A}_{1s2s}^\dagger$ der $2\hat{s}$ -Funktion wiederum proportional zum Produkt $s_1 s_2$ geht, und wir diese Einmischung mit $b s_1 s_2$ festlegen, folgt durch

Orthogonalisierung des $|2\hat{s}+\rangle$ zu $|R+\rangle$:

$$|2\hat{s}+\rangle = N_2[bs_1s_2|1s\rangle + |2s\rangle - (1-a)s_2(1+as_2^2)|k\rangle]$$

$$N_2 \approx 1 + s_2^2(1-a^2)/2$$

----- (3.51).

Die 1s-Funktion wird schließlich durch Orthogonalisierung gewonnen:

$$|1\hat{s}+\rangle = |1s\rangle + (1-a/2-b)s_1s_2|2s\rangle$$

$$- s_1\{1/2+s_2^2[a^2/2+(1-a-b)(1-a)]\}|k\rangle$$

----- (3.52).

Mit $a=1/8$ und $b=15/32$ ergibt sich die in Tabelle T3.11 dargestellte Koeffizientenmatrix $\hat{A}^\dagger$.

Tabelle T3.11 Koeffizientenmatrix des analytischen Modells.

Gleichung 3.52 für $a = 1/8$ und $b = 15/32$.

	$ 1\hat{s}+\rangle$	$ 2\hat{s}+\rangle$	$ R+\rangle$
$ 1s\rangle$	1,0	0,01522	-0,03832
$ 2s\rangle$	0,01522	1,09228	-0,05531
$ K\rangle$	-0,04491	-0,42271	1,02197

Die analytische Form dieser angenäherten "Modell"-Koeffizientenmatrix ist:

$$\hat{A}_{PI}^+ = \begin{pmatrix} 1 & bs_1s_2 & -s_1/2(1+gs_2^2) \\ cs_1s_2 & 1+es_2^2 & -as_2(1+gs_2^2) \\ -s_1(1/2+ds_2^2) & (1-a)s_2(1+fs_2^2) & 1+gs_2^2 \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } c = 1-a/2 - b$$

$$d = a^2/2 + (1-a-b)(1-a)$$

$$e = (1-a^2)/2$$

$$f = a + 1/2 - a^2/2$$

$$g = a(1-a/2) \quad \text{-----}(3.53).$$

Wir erhalten für das Matrixelement der CIT-Rate angenähert:

$$\begin{aligned} \langle F | V_{CIT} | I \rangle &\approx \langle \epsilon | 2s \rangle s_1 s_2^2 u_{22} (c/2 + a/4 - ac)/2 \\ &= 3,17 \times 10^{-5} \text{ eV} \quad \text{-----}(3.54). \end{aligned}$$

Der Parameter c ist hierbei ein Maß für die Einmischung des $2s$ -Zustands in die $1\hat{s}^+$ -Funktion. Für den Fall einer verschwindenden $2s$ -Komponente im Metallzustand ($a=0$) geht Gleichung 3.54 in die entsprechende Formel (3.49) des vorangehenden Kapitels über.

Zusätzlich treten nun für $a \neq 0$ weitere Beiträge auf, die durch Einmischung der $2s$ -Funktion in den Metallzustand gegeben sind. Dabei können Interferenzen auftreten, die

jedoch im vorliegenden Beispiel ($a=1/8$, $c=b=15/22$) keine wesentlichen Auswirkungen besitzen. Insgesamt gelten damit für das CIT-Übergangsmatrixelement wiederum die Ausführungen des vorangehenden Kapitels (3.4.3.4).

Wenn wir uns nun der RIT-Rate zuwenden, so müssen wir nach Gleichung 3.37 uns um ein Verständnis des Überlappintegrals $\langle \tilde{1s} | \hat{k} | k \rangle$ bemühen. Dazu führen wir die Relaxation $|\Delta k\rangle$ (Gleichung 3.46) ein. Nach Gleichungen 3.50 und 3.48 ergibt sich für $|\Delta k\rangle$:

$$|\Delta k\rangle = -s_1/2 (N_k-1) |1s\rangle - N_k a s_2 |2s\rangle + (N_k-1) |k\rangle$$

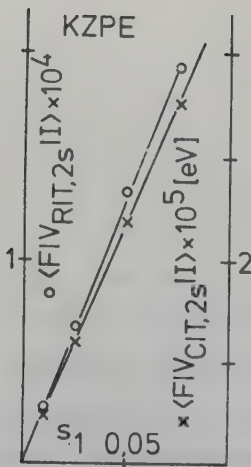
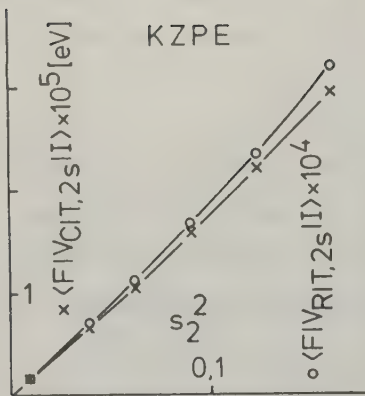
Im nächsten Schritt schlüsseln wir, wie im Kapitel 3.4.3.3, die Beiträge zum Überlappintegral $\langle \tilde{1s} | \hat{k} | k \rangle$ in Basisanteile der Relaxation $|\Delta k\rangle$ auf:

$$s_1/2 (N_k-1) \langle \tilde{1s} | 1s \rangle = -s_1/2 (N_k-1)$$

$$(N_k-1) \langle \tilde{1s} | k \rangle = s_1/2 (N_k-1)$$

$$- N_k a s_2 \langle \tilde{1s} | 2s \rangle = N_k a s_1 s_2^2/16 = a s_1 s_2^2/16$$

Wenn wir nun die einzelnen Basisbeiträge aufaddieren, heben sich die Relaxationen auf dem $1s$ -Orbital und der Metallfunktion gegenseitig auf und es bleibt die Relaxation auf der $2s$ -Funktion übrig. Dies ist ein qualitativ anderes



F 3.13 2s-Basisanteile der CIT- und RIT-Übergangsmatrixelemente im Kopplungsschema KZPE. Abhängigkeiten von den Überlappintegralen s_1 und s_2 .

Verhalten als im Falle der WH-Kopplung, wo sich die 1s-Beimischung als entscheidend für RIT herausgestellt hatte. Es betont die Bedeutung einer physikalisch sinnvollen Behandlung der 2s-Kopplung für die Theorie: Mit $a=1/8$ erhalten wir ein Überlappintegral von $1,10 \times 10^{-4}$, während sich exakt der Wert von $2,610 \times 10^{-4}$ ergibt. In Anbetracht der groben analytischen Modelle ist diese Abweichung nicht erstaunlich. Für das RIT-Übergangsmatrixelement gilt mit Gleichung 3.37:

$$\langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle = \langle \epsilon | 2s \rangle (E_{2s} - \epsilon) a s_1 s_2^2 / 16$$

----- (3.55).

Als Abhängigkeit des Matrixelements von den Überlappintegralen erwartet man somit eine Proportionalität zu $s_1 s_2^2$. In der Abbildung F3.13 ist das exakte Matrixelement gegen s_1 (s_2 konstant) bzw. gegen s_2^2 (s_1 konstant) angetragen. Für nicht zu große Werte von s_2 gilt die quadratische Abhängigkeit von s_2 ; mit wachsendem Überlapp tragen höhere Potenzen immer stärker zum Übergangsmatrixelement bei. Das exakt errechnete RIT-Matrixelement ist ungefähr fünfmal so groß wie das CIT-Matrixelement; die Teilraten stehen damit im Verhältnis 25:1.

Wir erhalten damit folgende endgültige physikalische Interpretation der Auger-Abregung innerhalb unseres Modells: Die Gesamtrate ist bedingt durch die Relaxation der Metallfunktionen: Im Anfangszustand ist die Abschirmung des Helium-

Kernpotentials geringer als im Endzustand. Daher hat ein Elektron in der Eigenfunktion $|\tilde{k}\uparrow\rangle$ des besetzten Metalls im Anfangszustand eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf dem Helium, als im Endzustand $|\tilde{k}\uparrow\rangle$. Dies wird beschrieben durch die 2s-Einmischung in den Metallfunktionen. Im Anfangszustand ist diese merklich, und die Metall-Eigenfunktion "dehnt" sich damit auf das Helium aus. Der Koeffizient geht näherungsweise proportional s_2 . Im Endzustand ist der entsprechende Koeffizient nahezu null, und die Metallfunktion ähnelt damit mehr ihrer Basisfunktion. Auf Grund dessen ist das Metallelektron in der Lage in den anfänglich unbesetzten $1\tilde{s}\uparrow$ -Zustand überzugehen. Dabei ist von Bedeutung, daß andererseits das Kernpotential des Heliums durch die Metallelektronen abgeschirmt wird. Die auf dem Helium lokalisierten Zustände müssen sich damit auf ein schwächeres Potential einstellen und werden diffuser. Dies wird durch eine $2s\uparrow$ -Einmischung in die $1\tilde{s}\uparrow$ -Funktion beschrieben. Auf Grund der indirekten Wechselwirkung geht diese grob proportional $s_1 s_2$. Damit erhalten wir insgesamt eine Abhängigkeit vom Typ $s_1 s_2^2$. Dieses Verhalten ist für alle diskutierten Modellrechnungen gültig und beruht auf dem großen Überlappintegral des delokalisierten 2s-Orbitals mit den Metallfunktionen.

3.4.4 Die Auger-Abregung von Triplett-Helium an einer Caesium-Oberfläche

3.4.4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Rechnungen vorgestellt, die im Rahmen des gegebenen Modells eine realistische Beschreibung der Auger-Abregungsprozesse liefern sollen. Wir wählen dazu das System $^3S\text{ He}$ und eine Caesium-Oberfläche, weil in diesem Fall mit experimentell bekannten Spektren verglichen werden kann. Wie bei der Berechnung der zugehörigen Potentialkurven (siehe Abschnitt 2.4), wird bei der Ermittlung der Auger-Raten die 2s-Basisfunktion gemäß der Parameterisierungsvorschrift KZPE für Kontinuumszustände mit positiver Energie (siehe Abschnitt 2.3.4) behandelt.

Im Vergleich zum Oberflächenmolekül müssen nun zwei neue Elemente in das Modell eingeführt werden, um eine realistische Behandlung des Problems zu erreichen:

--Die Wechselwirkung des Heliums mit unbesetzten Metallzuständen über Fermi-niveau.

--Berücksichtigung der endlichen energetischen Breite des Metallbands.

(Natürlich stehen beide Punkte in direkter Beziehung zu

einander.) Dies wird erreicht, indem das Metallband in N_M Energieintervalle ϵ_{Ki} von Bandunterkante bis Vakuumniveau unterteilt wird. In jedem Energiebereich wird dann, nach Gleichung 2.35, pro Spinrichtung s ein lokaler adsorbatprojizierter Metallzustand $|Kis\rangle$ gebildet. Dieser wird dann sowohl an die $1s$ - wie auch an die $2s$ -Funktion angekoppelt.

Zuerst wenden wir uns dem Beispiel $N_M=2$ zu, wobei wir für die besetzten und für die unbesetzten Zustände jeweils einen adsorbatprojizierten Metallzustand einführen. Um an die Ergebnisse der vorangehenden Kapitel anknüpfen zu können wählen wir den gleichen Abstand R des Heliums von der Sommerfeldkante. Damit bleiben die Überlappintegrale der besetzten Zustände sowie die Einelektronenenergien und die Zweielektronenintegrale des Heliums konstant. Der adsorbatprojizierte Metallzustand $|Ls\rangle$ oberhalb des Fermi-niveaus hat eine Energie $\epsilon_L = -\phi/2$ (ϕ : Austrittsarbeit) und besitzt die Überlappintegrale:

$$\begin{aligned} \langle 1s \uparrow | L \uparrow \rangle &= \langle 1s \uparrow | L \downarrow \rangle = t_1 = ,159 \\ \langle 2s \uparrow | L \uparrow \rangle &= \langle 2s \uparrow | L \downarrow \rangle = t_2 = ,609 \quad . \end{aligned}$$

Durch Einführung der Basisfunktionen $|Ls\rangle$ gewinnt damit der Basissatz stark an Flexibilität im Überlappbereich. Dies wirkt sich auf die Beträge der Übergangsrate aus (siehe Tabelle T3.12).

Tabelle T3.12 Vergleich der Übergangsraten.

	R_{RIT}	R_{CIT}	R_S
A	$1,234 \times 10^{11}$	$6,233 \times 10^8$	$1,065 \times 10^{11}$
B	$1,882 \times 10^9$	$7,961 \times 10^7$	$1,187 \times 10^9$

R_{RIT} : Teilrate des relaxationsbedingten Übergangs

R_{CIT} : Teilrate des korrelationsbedingten Übergangs

R_S : Gesamtrate

Einheit: 1/s

A: Berücksichtigung der unbesetzten Metallzustände

B: Oberflächenmolekül mit erweiterter Basis gemäß Kap. 3.5.2.6

Während die CIT-Rate um ca. eine Zehnerpotenz anwächst, nimmt die RIT-Rate sogar um einen Faktor von 65 zu. Nach Gleichung 3.37 ist diese Zunahme näherungsweise an Hand des Überlappintegrals $\langle \hat{S}_\downarrow | \hat{K}_\downarrow \rangle$ erklärbar. Das Integral kann, gemäß den Ausführungen des vorangegangenen Kapitels 3.4.3.5, an Hand der relaxationsbedingten Veränderung $|\Delta K\rangle = |\hat{K}_\downarrow\rangle - |\hat{K}_\uparrow\rangle$ des Metallzustands diskutiert werden. In der Tabelle T3.13 ist die Veränderung $|\Delta K\rangle$ und ihre Basisbeiträge zum Überlapp gezeigt. Diese werden mit den entsprechenden Ergebnissen des Kapitels 3.4.3.5 verglichen.

Tabelle T3.13 Relaxation $|\Delta K\rangle$ des besetzten Metallzustands und deren Basisbeiträge zum Überlappintegral $\langle 1\tilde{s}+|\hat{K}+\rangle$.

A: Unter Berücksichtigung der unbesetzten Metallzustände

$$(N_M = 2)$$

B: Oberflächenmolekül mit erweiterter Basis

$$|\Delta K\rangle = (|1s+\rangle, |2s+\rangle, |K+\rangle, |L+\rangle) \times \underline{K}; \quad \underline{K} = \begin{pmatrix} K_1 \\ \vdots \\ K_N \end{pmatrix}$$

	A	B
	-0,003649	-0,000987
	-0,056340	-0,06514
$\underline{K}$	0,024462	0,02673
	0,038514	0
$K_1 \langle 1\tilde{s}+ 1s+\rangle$	-0,003626	-0,000986
$K_2 \langle 1\tilde{s}+ 2s+\rangle$	0,001586	0,000244
$K_3 \langle 1\tilde{s}+ K+\rangle$	0,000924	0,001003
$K_4 \langle 1\tilde{s}+ L+\rangle$	0,003079	0

Im Fall des Oberflächenmoleküls mit erweiterter Basis konnte gezeigt werden, daß für alle Überlappwerte s_1 und s_2 ($s_1 < s_2$, $s_2 \leq 4$) sich der $1s$ -Basisanteil und der K -Basisanteil der Relaxation $|\Delta K\rangle$ bei dem Überlapp $\langle 1\tilde{s}+|\Delta K\rangle$ gegenseitig aufheben. Daher kann dieser Überlapp mit der Relaxation des besetzten Metallzustands auf der $2s$ -Basis in Beziehung

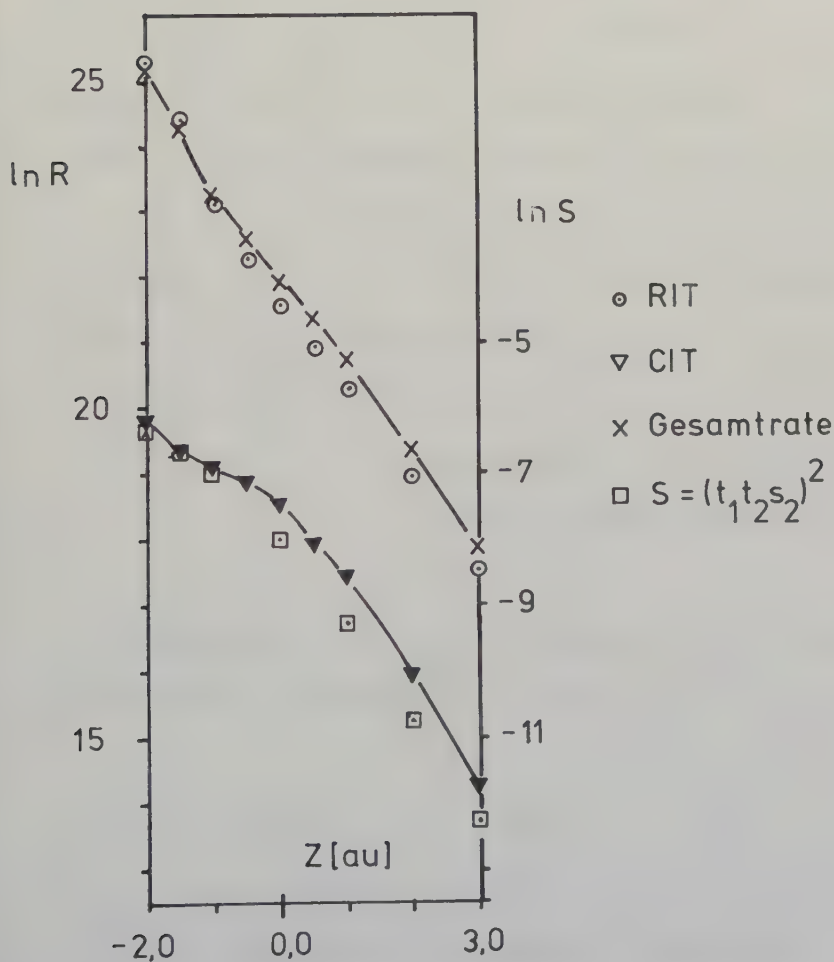
gesetzt werden. Es liegt nun nahe auch hier eine entsprechende Interpretation zu suchen: Es zeigt sich, daß (nicht nur für den hier gewählten Satz von Überlappintegralen) der 1s-Basisanteil durch die Basisanteile auf dem Metall mehr oder weniger aufgewogen wird. Damit kann auch hier das Überlappintegral $\langle \tilde{1s}^+ | \hat{K}^+ \rangle$ an Hand der Relaxation des besetzten Metallzustands auf der 2s-Basis diskutiert werden. Spätere Untersuchungen der spektralen Verteilungen von Überlapp und 2s-Anteil der Relaxation bestätigen dies explizit.

Obwohl der 2s-Anteil der Relaxation für beide Modelle ungefähr gleich ist, ergibt sich daraus für die Rechnung mit erweiterter Metallbasis ($N_M=2$) ein ungefähr sechsmal so großer Beitrag zum Überlappintegral. Dies erklärt sich aus der Veränderung der $|\tilde{1s}^+\rangle$ -Funktion, bei Erweiterung der Metallbasis: Durch Einmischung des leeren adsorbatprojizierten Metallzustands $|L^+\rangle$ erhält die 1s-Funktion einen diffuseren Charakter und polarisiert sich in Richtung auf das Metall. Daher ist die Auswirkung des 2s-Anteils der Relaxation des besetzten Metallzustands größer als im Fall des Oberflächenmoleküls mit erweiterter Basis. Durch die Einführung der unbesetzten Metallzustände bekommt die $1s^+$ -Funktion einen delokalisierten Charakter und polarisiert sich zur Oberfläche hin. Dadurch steigt der Überlapp $\langle \tilde{1s}^+ | \hat{K}^+ \rangle$ stark an. Im Fall des Oberflächenmoleküls mit erweiterter Basis (Kapitels 3.4.3.5) wurde dieser Effekt lediglich durch die Einmischung der $2s^+$ -Basis in die $1\tilde{s}^+$ -Funktion beschrieben. Diese ging proportional $s_1 s_2$. Da die Relaxation des Metallzustands

auf der 2s-Basis für den Überlapp $\langle 1s | k \rangle$ wesentlich ist, erhielt man insgesamt eine Proportionalität von $s_1 s_2^2$. Bei Einführung der unbesetzten Metallzustände wird die Einmischung nun angenähert durch $t_1 t_2$ beschrieben, da diese Überlappintegrale größer sind, als die Überlapps der besetzten Metallfunktionen. Somit erhalten wir insgesamt eine Proportionalität von $t_1 t_2 s_2$. Der Logarithmus $\ln(t_1 t_2 s_2)$ ist in Abbildung F3.14 gegen den Abstand Z angetragen. Man sieht, daß bei großen Abständen die Raten grob proportional $(t_1 t_2 s_2)^2$ gehen. Bei kleineren Abständen ($Z < 0$) bricht die Näherung zusammen, da die Überlappintegrale der Basisfunktionen stark anwachsen. Andererseits wird die RIT-Übergangsrate von einer Nullstelle in der spektralen Verteilung beeinflusst. Diese wird in den beiden folgenden Kapiteln diskutiert. Grob qualitativ kann man davon ausgehen, daß bei Abständen $0 \geq Z \geq -1,5$ a.u. die integrale RIT-Rate unterproportional anwächst, weil hier die Nullstelle in der Mitte der Energieverteilung liegt.

Es sei nochmals an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei allen Abständen die korrelationsinduzierten Raten erheblich kleiner sind als die relaxationsbedingten.

F 3.14 logarithmische Abhängigkeit
der Raten (R) vom Abstand (Z).
Vergleich mit Überlappintegralen (S).

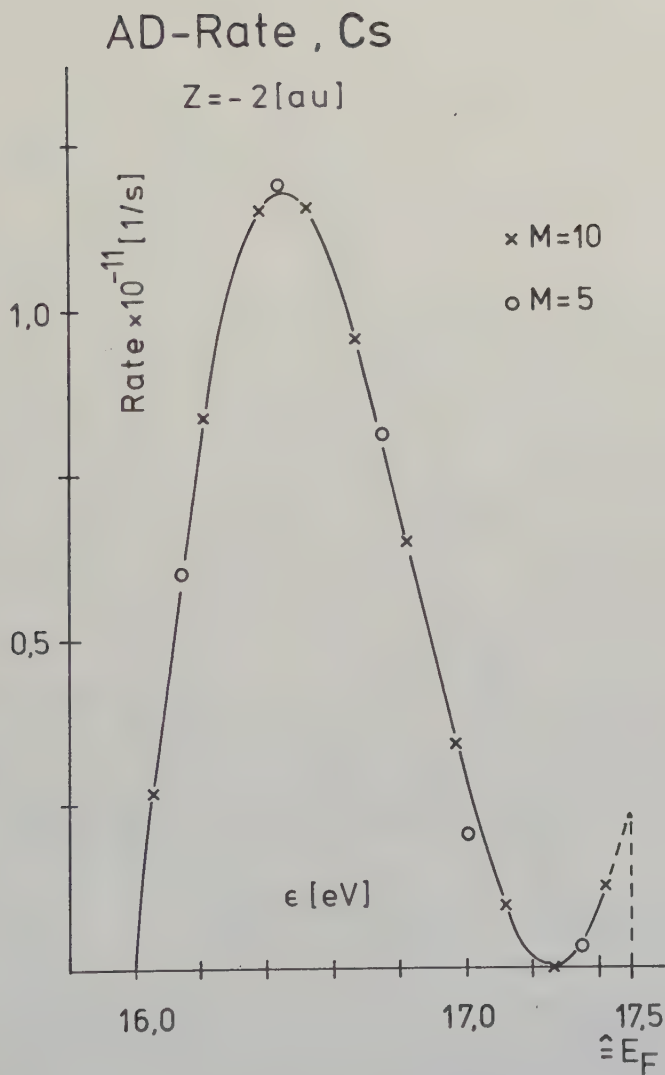


3.4.4.2 Die spektrale Verteilung des Übergangsmatrixelements

Um nun zu Energieverteilungen der Rate zu kommen, wird der besetzte Teil des Metallbands in M Energieintervalle zerlegt ($N_M = M+1$). Für jedes Intervall wird nach Gleichung 2.35 ein adsorbatprojizierter Basiszustand $|Kis\rangle$ pro Spinrichtung s konstruiert und an die beiden Basiszustände des Adteilchens angekoppelt. Man erhält nun M verschiedene Endzustände, die allesamt in getrennten SCF-Rechnungen ermittelt werden. Auf Grund der unterschiedlichen energetischen Lage der jeweils unbesetzten Metallfunktion ergeben sich unterschiedliche Gesamtenergien G_F' , und damit nach Gleichung 3.3 auch verschiedene kinetische Energien ϵ des emittierten Elektrons. In der Tabelle T3.14 sind die Auger-Übergangsraten (aufgeschlüsselt nach RIT- und CIT-Anteil, sowie Gesamtrate) für verschiedene Anzahlen M ursprünglich besetzter Metallniveaus angeführt.

Tabelle T3.14 Abhängigkeit der RIT-, CIT- und Gesamtrate (in sec^{-1}) von der Anzahl M der ursprünglich besetzten Metallniveaus.

	RIT	CIT	RIT+CIT
1	$1,233 \times 10^{11}$	$6,233 \times 10^8$	$1,065 \times 10^{11}$
5	$0,937 \times 10^{11}$	$4,045 \times 10^8$	$0,851 \times 10^{11}$
10	$1,921 \times 10^{11}$	$4,032 \times 10^8$	$0,837 \times 10^{11}$



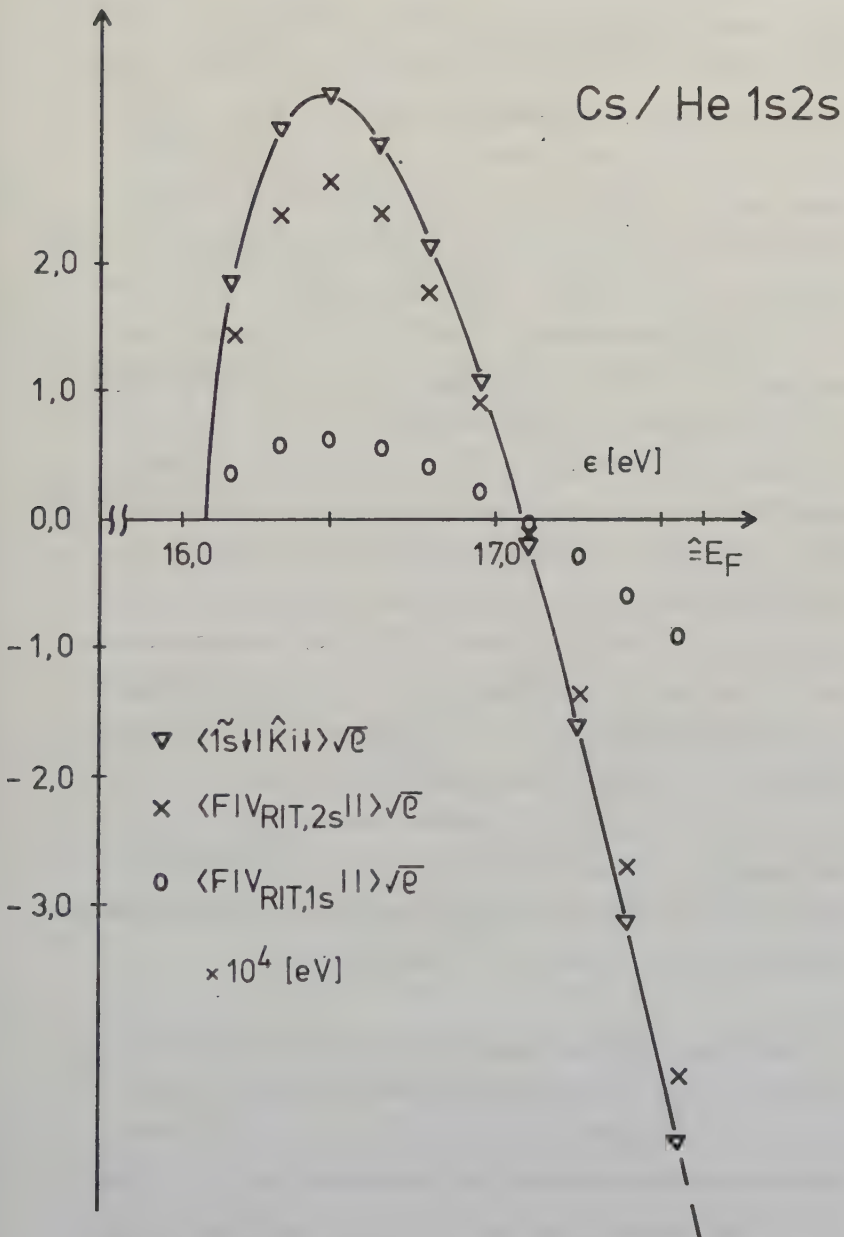
F 3.15 Spektrale Verteilung der Auger-Abregungsrate von Triplet-Helium auf Caesium. Abstand $-2,0 \text{ au}$. Abhängigkeit von der Zahl M der diskretisierten Metallniveaus.

In der Abbildung F3.15 werden die spektralen Verteilungen der Gesamtrate für die Fälle $M=5$ und $M=10$ gezeigt. Die Abweichungen zwischen beiden Rechnungen sind gering, sodaß man annehmen kann, daß für $M=10$ hinreichende Genauigkeit erreicht ist. Im folgenden werden daher Rechnungen diskutiert, die zehn besetzte Metallniveaus beinhalten.

Die Diskussion der Energieverteilung der Übergangsmatrixelemente erfolgt am bequemsten für den Abstand $-0,5au$ (bezüglich Sommerfeldkante). Da der relaxationsbedingte Übergang bei allen Abständen erheblich größer ist als der korrelationsbedingte (siehe Kapitel 3.4.4.3), wird die spektrale Verteilung bestimmt von der Energieverteilung des RIT-Matrixelements. In der Figur F3.16 sind für den Abstand $Z=-0,5au$ sowohl der $1s$ - wie auch der $2s$ -Basisanteil des RIT-Übergangsmatrixelements gegen die kinetische Energie ϵ des emittierten Elektrons angetragen. Beide Beiträge haben den selben Kurvenverlauf, wobei der $2s$ -Anteil jedoch immer dominiert. Wenn wir uns zunächst nur auf den $2s$ -Anteil fixieren, gilt angenähert nach Gleichung 3.37 für diesen:

$$\langle F | V_{RIT,2s} | I \rangle \approx \langle \epsilon | 2s \rangle (E_{2s} - \epsilon) \langle 1\tilde{s} | \hat{K} | i \rangle .$$

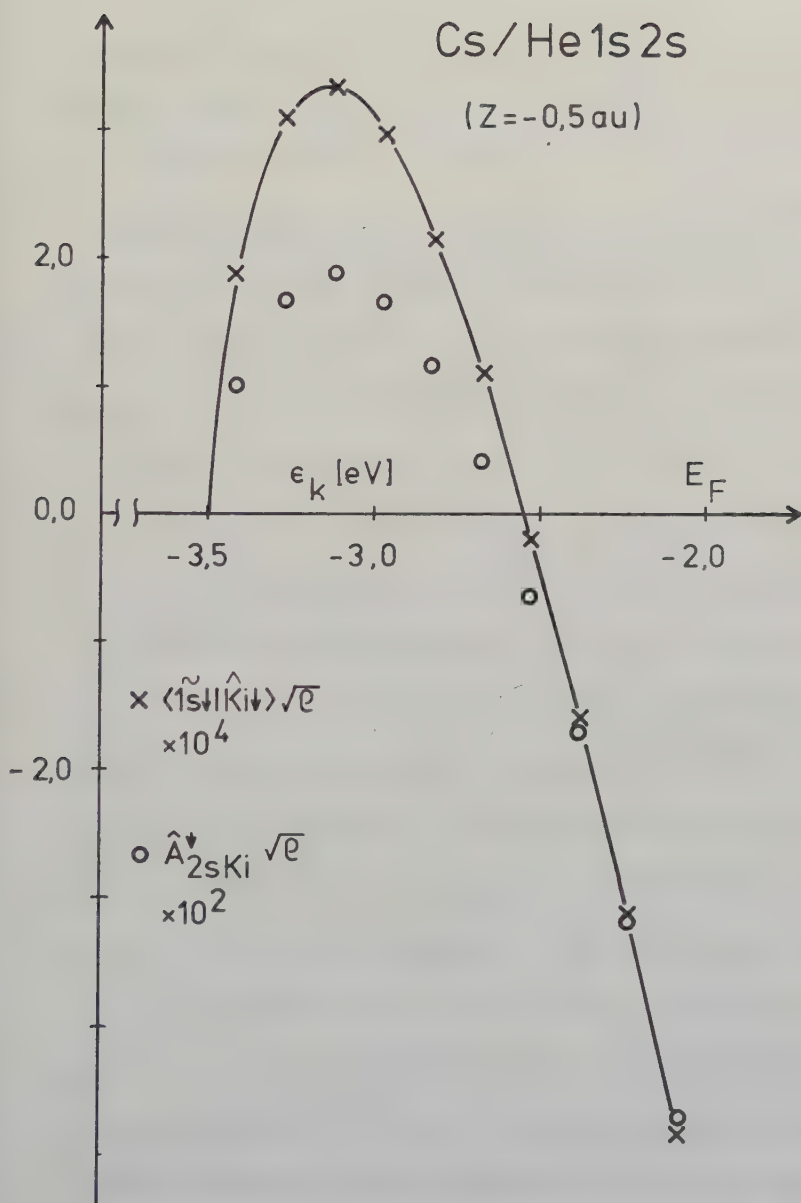
Die kinetische Energie ϵ variiert zwischen 16 und 17,5 eV, während das Überlappintegral $\langle \epsilon | 2s \rangle$ in diesem Energiebereich zwischen 0,02798 und 0,02548 liegt. Damit sind also die ersten beiden Faktoren zur Diskussion der Energieverteilung



F 3.16 Spektrale Verteilung der Basisanteile des RIT-Matrixelements und des Überlapps $\langle \tilde{1s} \downarrow | \hat{K} | \downarrow \rangle$.

beim Caesium unerheblich. (Dies steht im Gegensatz zu den später gezeigten Neutralisationsspektren des Kupfers; dort hat die spektrale Verteilung des Überlapps $\langle \epsilon | 2s \rangle$ große Auswirkung auf die Energieverteilungen.) Falls die Näherungsformel 3.37 gültig ist, sind demnach die spektralen Verteilungen gegeben durch die spektrale Verteilung des Überlappintegrals $\langle \tilde{1s}^\dagger | \hat{K}^\dagger \rangle$. Die Funktion $|\hat{K}^\dagger\rangle$ ist hierbei die im Endzustand unbesetzte Metallfunktion des Anfangszustands (mit Einteilchenenergie $\epsilon_K < E_F$). Der Zustand $|\tilde{1s}^\dagger\rangle$ ist die 1s-Eigenfunktion des Endzustands. Wenn wir nun auf Gleichung 3.36 zurückgehen, erkennen wir, daß für den 1s-Basisanteil ebenfalls die spektrale Verteilung des obigen Überlappintegrals ausschlaggebend ist. Auf Grund des kleinen Energieintervalls möglicher kinetischer Energien ϵ ist das Überlappintegral $\langle \epsilon | 1s \rangle$ ebenfalls in guter Näherung konstant. Dies trifft auch auf den Koeffizienten $\hat{A}_{1s2s}^\dagger$ der 2s-Basis in der 1s-Eigenfunktion zu. In Abbildung F3.16 ist nun die spektrale Verteilung in Beziehung gesetzt worden zu den Energieverteilungen der RIT-Matrixelemente. Man sieht, daß die Näherung 3.37 gute Ergebnisse liefert, und die spektrale Verteilung der Matrixelemente tatsächlich an Hand des Überlappintegrals $\langle \tilde{1s}^\dagger | \hat{K}^\dagger \rangle$ diskutiert werden kann.

Wir kommen nun auf die Annahme des vorangehenden Kapitels 3.4.4.1 zurück und erklären die spektrale Verteilung des obigen Überlappintegrals an Hand der relaxationsbedingten Veränderung der 2s-Einmischung $\hat{A}_{2sK}^\dagger$ in dem



F 3.17 Spektrale Verteilung des Koeffizienten der 2s-Basis in den Metallfunktionen des Anfangszustands.

Vergleich mit der Verteilung des Überlapps $\langle \tilde{1s} \downarrow | \hat{K} | \downarrow \rangle$.

zu entleerenden Metallzustand K^+ . Im Anfangszustand erfährt das Metallniveau eine (wenn auch geringe) Attraktion durch das Heliumpotential. Man beachte, daß dieses durch zwei Elektronen gleicher Spinrichtung abgeschirmt wird. Daher "dehnt" sich die Metallfunktion auf das Helium aus. Dies wird durch die Einmischung $\hat{A}_{2sK_i}^+$ der 2s-Basis in den Metallzustand beschrieben. Im Endzustand liegt nun die Konfiguration $1s^2$ vor. Das Potential des Heliumkerns wird durch die in der Nähe des Kerns stark lokalisierten 1s-Elektronen effektiver abgeschirmt. Da nun die Metallelektronen keine Anziehung mehr erfahren, geht die Einmischung der 2s-Basis nahezu auf Null zurück. Damit kann man den 2s-Anteil der Relaxation der Metallzustände in guter Näherung beschreiben durch die Koeffizienten $\hat{A}_{2sK_i}^+$. Die Energieabhängigkeit dieser Koeffizienten ist nun zusammen mit der spektralen Verteilung des Überlappintegrals $\langle 1s^+ | R^+ \rangle$ in Abbildung F3.17 gezeigt. Die Übereinstimmung der beiden Verteilungen ist nicht nur für diesen speziellen Abstand erfüllt. Somit ist offensichtlich, daß die Energieabhängigkeit des RIT-Matrixelements -und damit auch in guter Näherung die Verteilung der Gesamtrate- gegeben ist durch die Energieverteilung $\hat{A}_{2sK_i}^+(\epsilon_K)$ der 2s-Basis-Einmischung in die Metall-Eigenzustände des Anfangszustands. Die Verteilung $\hat{A}_{2sK_i}^+(\epsilon_{K_i})$ besitzt (für einen Abstand $Z = -0,5$ au) zwei Extrema, eines bei etwa $-3,1$ eV und ein weiteres bei Energie $\epsilon_{K_i} > -2$ eV. Das letztgenannte ist nur als ansteigende Flanke in der Energieverteilung sichtbar, da alle Zustände mit Energien $\epsilon_{K_i} > -2$ eV

unbesetzt sind und nicht spektroskopiert werden können. Da diese "Resonanzen" bezüglich der 2s-Einmischung verschiedenen Vorzeichen haben, weist die Verteilung $\hat{A}_{2sKi}^{\downarrow}(\epsilon_{Ki})$ eine Nullstelle bei ca. -2,6 eV auf.

Resonanzeffekte dieser Art sind in der Physik wohl bekannt. Als einfaches Beispiel dafür sei an die Streuung eines Teilchens der Masse m an einem eindimensionalen Potentialtopf der Breite b und der energetischen Tiefe $-V_0$ erinnert /53/. Wenn das einfallende Teilchen die kinetische Energie ϵ und damit den Impuls $k = \sqrt{2m\epsilon}$ besitzt, so sind die "lokalen Basisfunktionen des attraktiven Potentialtopfes" (d.h. die Amplituden der Wellenfunktionen über dem Topf) gegeben durch ebene Wellen $\exp(+iKr)$ mit Wellenvektor $K = \sqrt{(\epsilon + V_0)m}$. Diese entsprechen in unserem Fall der lokalen 2s+-Funktion. Der Durchlaßkoeffizient ist bei den Resonanzenergien $\epsilon_n = \pi^2 n^2 / 2b^2 - V_0$ für alle ganzen Zahlen n gleich eins. Gleichzeitig wird auch die Einmischung der lokalen Basis $\exp(+iKr)$ maximal. Für geeignete Energien ϵ' wird umgekehrt der Durchlaßkoeffizient gleich null, wobei die Einmischung der lokalen Basiszustände ebenfalls verschwindet. Wenn wir nun die kinetische Energie ϵ des einfallenden Elektrons erhöhen, durchläuft der Betrag der Einmischung der lokalen Basiszustände Maxima und Minima. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch für die hier diskutierte Energieverteilung des Koeffizienten $\hat{A}_{2sKi}^{\downarrow}$. Auf derselben physikalischen Ursache beruht auch der Ramsauer-Townsend-Effekt, der bei

der Elektron-Edelgas-Streuung beobachtet wird /53/.

3.4.4.3 Die Abstandsabhängigkeit der Energieverteilung

Um die Abstandsabhängigkeit der Energieverteilungen der RIT- und der Gesamtrate zu verstehen, diskutieren wir am einfachsten die Nullstellen des RIT-Matrixelements bezüglich seiner Energievariation. Diese kann in guter Näherung mit der Nullstelle der Energieverteilung $\hat{A}_{2sKi}^{\downarrow}(\epsilon_{Ki})$ gleich gesetzt werden. Die Einmischung des 2s-Basiszustands in eine Metall-Eigenfunktion des Anfangszustands (mit Einteilchenenergie ϵ_{Ki}) ist dann null, wenn gilt:

$$V_{Ki2s}^{\downarrow} - \langle Ki\downarrow | 2s\downarrow \rangle \epsilon_{Ki\downarrow} = 0 \quad \text{-----}(3.56).$$

Im Anfangszustand haben wir in guter Näherung auf dem Adteilchen die Besetzungen:

$$\begin{aligned} \langle n_{1s\uparrow} \rangle &= \langle n_{2s\uparrow} \rangle = 1 ; \\ \langle n_{1s\downarrow} \rangle &= \langle n_{2s\downarrow} \rangle = 0 . \end{aligned}$$

Nach dem Parameterisierungs-Schema KZPE gilt damit für die Gleichung 3.56:

$$\langle Ki\downarrow | 2s\downarrow \rangle (E_{2s} + u_{12} - \epsilon_{Ki\downarrow})/2 = 0 \quad \text{-----}(3.57).$$

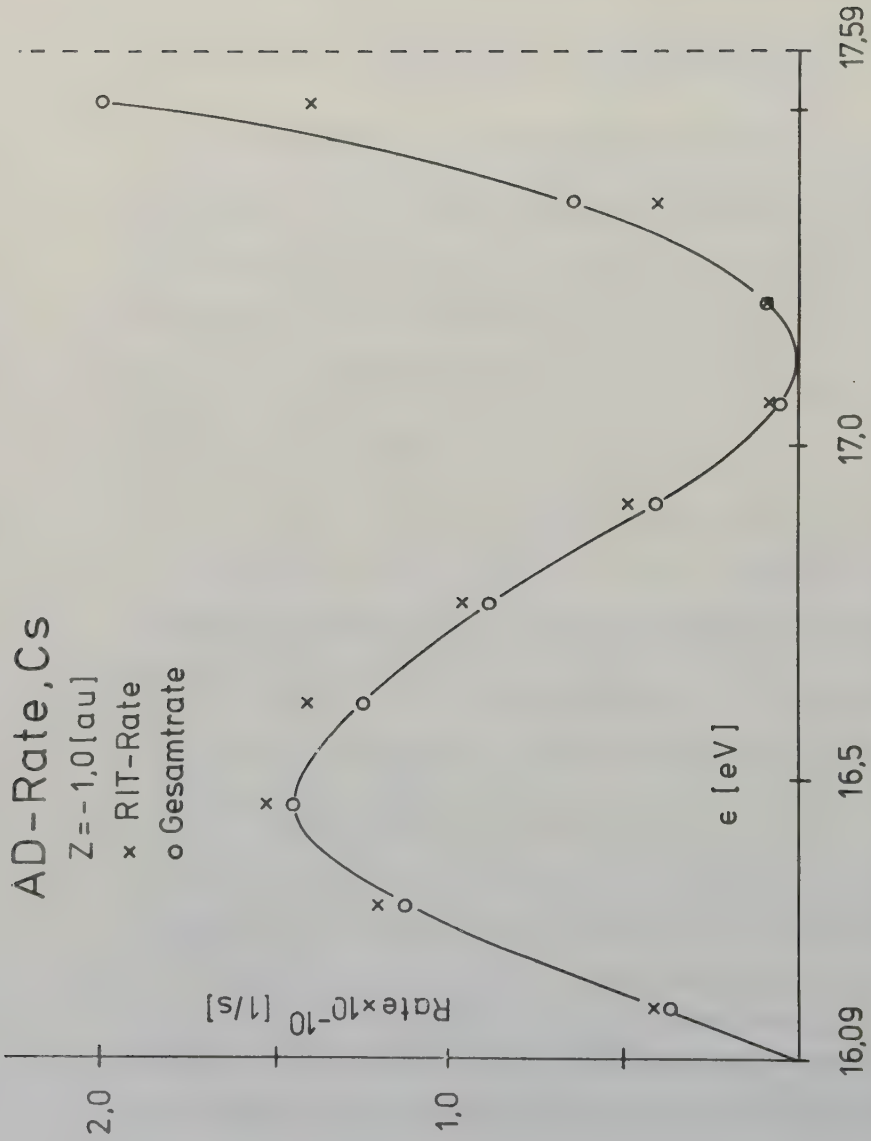
Wir erhalten also keine 2s-Einmischung, wenn für die Ein-elektronenenergie $\epsilon_{Ki}^{\downarrow} = \epsilon_{K0}$ gilt. Wobei ϵ_{K0} gegeben ist durch:

$$\epsilon_{K0} = E_{2s} + u_{12} \quad \text{-----}(3.58).$$

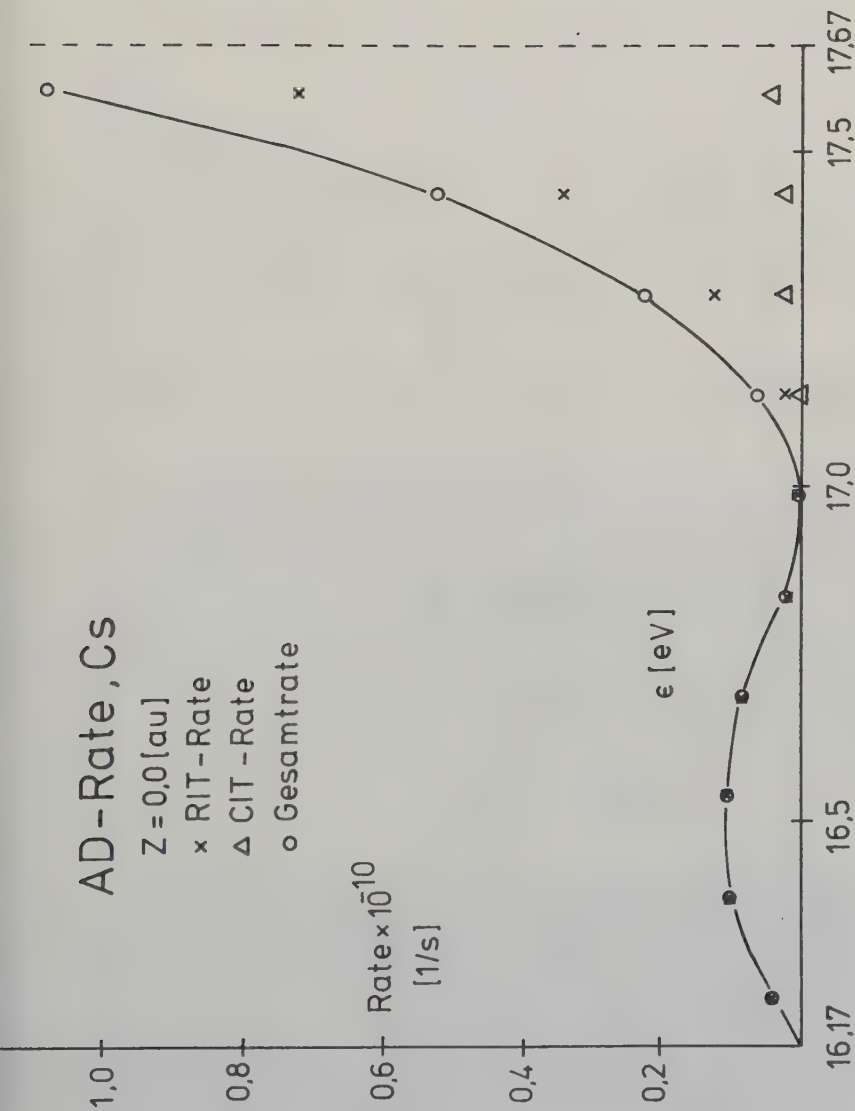
Die Abstandsabhängigkeit der Nullstelle ist nun nach Gleichung 2.23 durch die Bildkraftrenormalisierung der Einteilchenenergie und des Repulsionsintegrals gegeben:

$$\epsilon_{K0}(Z) = E_{2s}^0 + u_{12}^0 + V_{im}(Z) \quad \text{-----}(3.59).$$

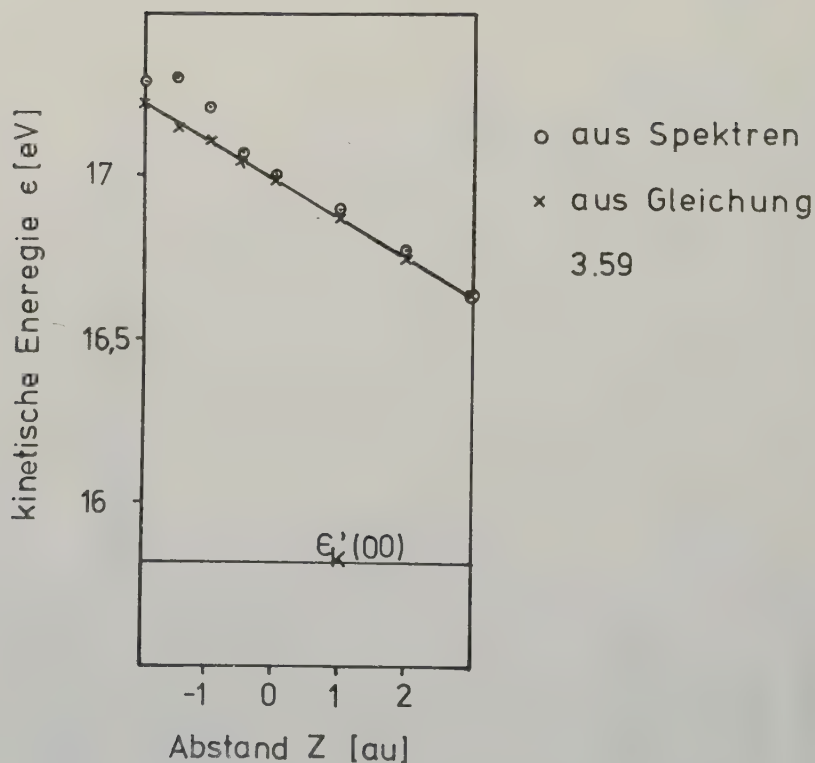
Das Bildkraftpotential $V_{im}(Z)$ ist als positive Größe definiert (Gleichung 2.20) und wächst mit abnehmenden Abstand Z zur Oberfläche an. Es ist daher zu erwarten, daß das Minimum der spektralen Verteilung der Gesamtrate sich für kleiner werdende Abstände Z zu positiveren Energien hin verschiebt. In den Abbildungen F3.15, F3.18 und F3.19 sind einige Verteilungen der Gesamt- (und der RIT-) Rate für verschiedene Abstände Z angetragen gegen die kinetische Energie ϵ des emittierten Elektrons. Man sieht, daß das Minimum tatsächlich mit abnehmenden Abstand sich von der Bandunterkante (minimale kinetische Energie) bis zum Fermi-niveau (maximale kinetische Energie) verschiebt. Man kann nun, mit Hilfe der aus den Potentialkurven F2.23 ermittelten effektiven Anregungsenergien $E^*(Z)$, die kinetische Energie $\epsilon_0(Z) = \epsilon_{K0}(Z) + E^*(Z)$ ausrechnen, für die nach Gleichung 3.59



F 3.18 Spektrale Verteilung der Übergangsrate und des RIT-Anteils. Abstand $Z = -1,0$ au des Heliums von der Sommerfeldkante.



F 3.19 Spektrale Verteilung der Übergangsrate und des RIT-Anteils. Abstand $Z = 0,0$ au.



F 3.20 Energetische Lage der Nullstelle der spektralen Verteilung der (RIT-) Rate. Abhängigkeit vom Abstand Z des Heliumatoms von der Sommerfeldkante.

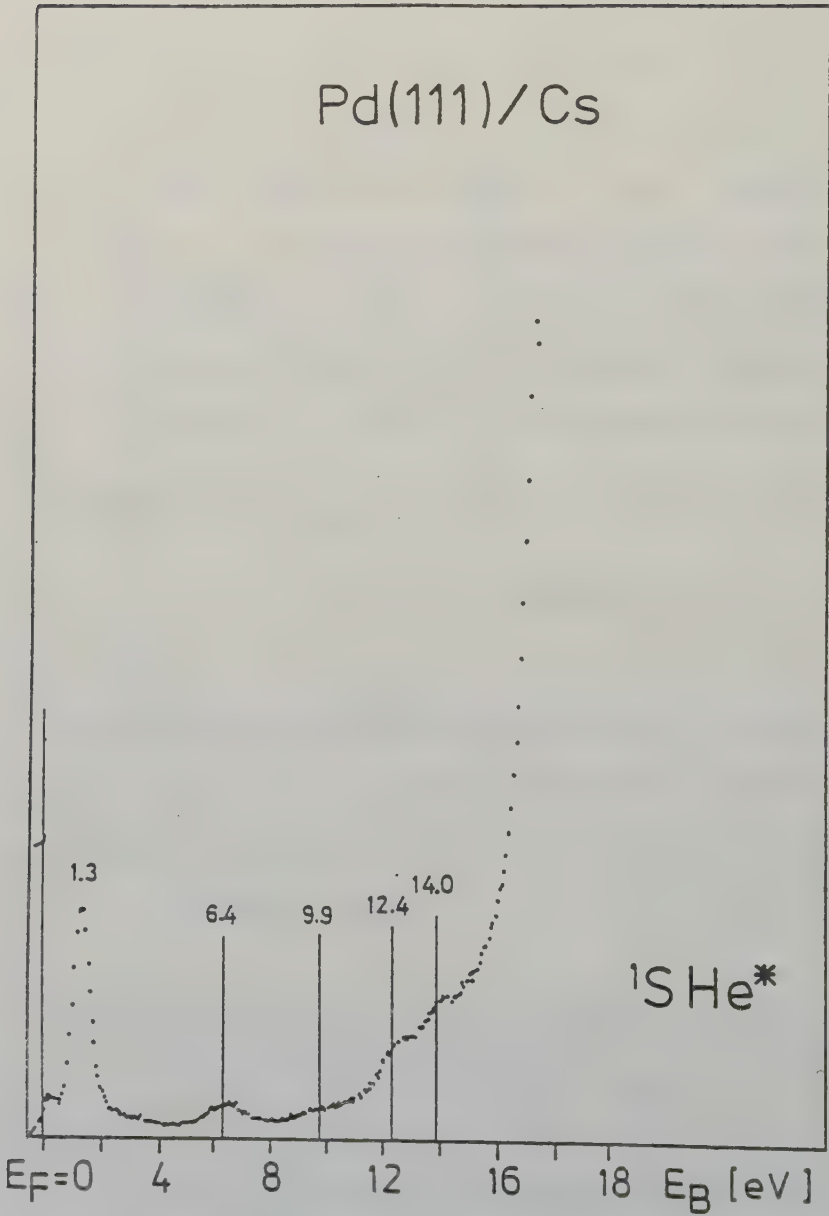
ein Minimum in der spektralen Verteilung der Gesamtrate erwartet wird. Diese Werte von $\epsilon_0(Z)$ sind in Abbildung F3.20 gegen den Abstand Z angetragen und werden mit den Minima verglichen, die aus den exakten Energieverteilungen entnommen werden. Man sieht, daß bis zu Abständen von ca. $-0,05$ au die Näherung gut arbeitet. Für kleinere Abstände werden die Überlappintegrale $\langle \tilde{1}s | \tilde{j}s \rangle$, $i \neq j$ so groß, daß der Vielteilchen-Überlapp $\langle F | C_{e\uparrow}^+ C_{2st} | \rangle$ nicht mehr durch das Einteilchenintegral $\langle \tilde{1}s | \tilde{k}i \rangle$ angenähert werden kann.

3.4.4.4 Vergleich mit der experimentellen Energieverteilung

Das experimentelle Auger-Abregungsspektrum einer mit Caesium im Ultrahochvakuum bedampften Palladium-(111)-Oberfläche ist in der Abbildung F3.21 dargestellt /2/. Man erhält einen deutlichen Emissionseinsatz am Fermi-niveau. Bei einer Bindungsenergie relativ Fermi-niveau von $1,3$ eV wird ein Emissionsmaximum mit einer Halbwertsbreite von $0,7$ eV gefunden. Weitere Maxima treten bei $6,4$, $9,9$, $12,4$ und $14,0$ eV Bindungsenergie auf.

Die bisher gegebene (mit Photoemissionsexperimenten konsistente) Interpretation von Sesselmann /2/ läßt sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Die Palladium-Oberfläche ist mit mehreren Caesiumatom-lagen bedeckt. Dadurch wird die d-Band Emission stark



F 3.21 Experimentelles AD-Spektrum einer mit Caesium bedeckten Palladium-(111)-Oberfläche. (Aus Referenz 2)

unterdrückt.

- 2) Die Caesiumschicht ist mit Sauerstoff verunreinigt und besitzt eine Stöchiometrie von Cs_7O .
- 3) In der Caesiumschicht existiert ein sp-Band. Damit läßt sich der Intensitätseinsatz des Metastabilenspektrums am Fermi-niveau erklären. Zusätzliche Unterstützung findet diese Annahme durch das Maximum bei 9,9 eV im Metastabilen-spektrum. Dieses wird als Auger-Übergang vom Typ (OVV) gedeutet, wobei ursprünglich ein $\text{Cs } 5p_{3/2}$ ionisiert wird und zwei Cs-Elektronen übergehen.
- 4) In der (den) ersten Atomlage(n) ist die Sauerstoffverunreinigung jedoch klein. Die Maxima im Metastabilen-Spektrum bei 12,4 und 14,0 eV sind so als die $\text{Cs } 5p_{3/2}$ - und $\text{Cs } 5p_{1/2}$ -Emissionen des reinen Caesiums interpretierbar. Das schwach ausgeprägte Maximum bei 6,4 eV wird auf adsorbierten atomaren Sauerstoff zurückgeführt.
- 5) Die Veränderung der effektiven Anregungsenergie des angeregten Heliums ist vernachlässigbar. Die Anregungsenergie entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit (ca. 0,1 eV) dem asymptotischen Wert.

In der vorliegenden Arbeit wird in Übereinstimmung mit den Punkten 1-4 angenommen, daß auf einer oxydischen

Schicht (Cs_7O) eine Schicht von reinem metallischen Caesium vorliegt. Das Maximum bei 1,3 eV wurde bisher nicht befriedigend erklärt. Es ist jedoch im Rahmen der hier entwickelten Theorie verständlich, wenn das Metastabilen-Spektrum als Energieverteilung einer reinen Caesium-Oberfläche aufzufassen ist. Das experimentelle Spektrum ist vergleichbar den theoretischen Energieverteilungen bei Abständen zwischen -1,5 und -2 au. Das Emissionsmaximum tritt in der Theorie bei Bindungsenergien von 1,05 eV auf und hat eine Halbwertsbreite von 0,7 eV. Die Emission am Fermi-niveau ist nach Abbildung F3.15 sodann gegeben durch den Anstieg zur zweiten, höherenergetischen Resonanz. Damit sind die hochenergetischen Strukturen des experimentellen Spektrums (Bindungsenergien kleiner als 1,5 eV) ein direktes Abbild der energieabhängigen, relaxationsbedingten Veränderung des langreichweitigen Teils der Metall-Wellenfunktionen vor der Oberfläche: Im Anfangszustand ist das Potential des Heliumkerns abgeschirmt von einem stark lokalisierten 1s- und einem diffusen 2s-Elektron. Da das letztere das Kernpotential gegenüber den Metallelektronen nicht effizient abschirmt, sind diese einer Attraktion ausgesetzt und expandieren daher in den Außenraum vor der Oberfläche. Im Endzustand schirmen nun zwei 1s-Elektronen den Kern ab, sodaß die Metallelektronen keinem effektiven Potential mehr ausgesetzt sind. Deshalb entsprechen die Eigenfunktionen des Metalls im Endzustand mehr den Metallfunktionen der ungestörten Oberfläche. Die spektrale Verteilung dieser

relaxationsbedingten Veränderungen wird dann direkt in der Energieverteilung des Metastabilen-Spektrums abgebildet. Der Übergang des Metallelektrons in den ursprünglich unbesetzten $1s\downarrow$ -Zustand wird in erster Linie herbeigeführt durch die adsorptionsinduzierten, delokalisierten, langreichweitigen Schwänze der $1s\downarrow$ -Funktion.

In Übereinstimmung mit Punkt 5) der experimentellen Befunde ergeben sich aus den Potentialkurven F2.23 Veränderungen der effektiven Anregungsenergie, die Werte von 0,1 eV nicht übersteigen.

Wenn wir von einer kinetischen Energie des Heliumatoms von 70 meV für asymptotisch große Abstände von der Oberfläche ausgehen, liegt der klassische Umkehrpunkt (siehe Potentialkurven F2.23) bei etwa -1 au. Aus dem Vergleich der theoretischen Energieverteilung der Rate mit dem experimentellen Spektrum schätzt man umgekehrt einen Abstand von -1,5 bis -2 au ab. Dies bedeutet, daß der Auger-Übergang in einem Bereich erfolgt, in dem beide Potentialkurven repulsiv sind. Die Wellenfunktionen für die Kernbewegung haben in diesem Bereich exponentiell abfallenden Charakter. Im Übergangsmatrixelement der Born-Oppenheimer Gesamtfunktionen muß dies folglich ausgeglichen werden durch den exponentiellen Anstieg des elektronischen Matrixelements. Andererseits sei jedoch hier darauf aufmerksam gemacht, daß die Lage der Nullstelle (Gleichung 3.59), und damit die spek-

trale Verteilung der Rate, sehr empfindlich von der verwendeten Bildkraftrenormalisierung abhängig ist. Eine Vergrößerung der Bildkraft um 0,15 eV würde dazu führen, daß (bei unverändert vorausgesetzten Potentialkurven) die theoretische Energieverteilung bei -1 au dem Experiment entsprechen würde. In diesem Fall würde dann der Auger-Übergang direkt am klassischen Umkehrpunkt erfolgen.

3.5 Numerische Ergebnisse zur Auger-Neutralisation

3.5.1 Überblick

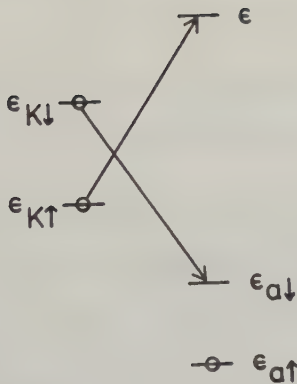
In Kapitel 3.5.2 wird die Auger-Neutralisationsrate für das Modell des Zwei-Niveau-Oberflächenmoleküls berechnet. Analog zu den Ergebnissen der Auger-Abregung ergibt sich eine Übergangswahrscheinlichkeit von Null. Im Kapitel 3.5.3 werden die experimentellen Ergebnisse der Auger-Neutralisation von Heliumionen an einer Kupfer-(110)-Oberfläche vorgestellt. Dabei ist eine hochenergetische Emission bei kinetischen Energien von ca. 8 eV von besonderem Interesse. Im Kapitel 3.5.4 werden die Näherungsformeln für das RIT-Auger-Matrixelement auf den Fall der Auger-Neutralisation angewendet. Diese sollen in den anschließenden Kapiteln die Diskussion der Ergebnisse ermöglichen. Daran schließt sich (Kapitel 3.5.5) eine Berechnung der spektralen Verteilung der Übergangsrate an. Die Kupfer-Oberfläche wird durch ein s-Band der energetischen Breite von 13,85 eV und ein energetisch entartetes d-Band modelliert. Trotz Erweiterung der Basis auf dem Adteilchen kann die 8 eV-Emission des Experiments nicht erhalten werden. Erst durch Einführung eines Oberflächenzustands mit p-Charakter ist es möglich, Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen (Kap. 3.5.6).

3.5.2 Die Auger-Neutralisation im Zwei-Niveau-Oberflächenmolekül

Im vorliegenden Kapitel soll nun die Auger-Neutralisation an einem einfachen Beispiel diskutiert werden. Hierzu wird auf den von Doyen /12/ eingeführten und im Kapitel 3.4.2 besprochenen Spezialfall des Oberflächenmoleküls zurückgegriffen.

Man hat in diesem Modell insgesamt vier Spinorbitale zur Verfügung-zwei Metallorbitale $|Ks\rangle$ und zwei Adorbitale $|as\rangle$. Diese Einteilchen-Eigenfunktionen ergeben sich durch Löwdin-Orthogonalisierung (Gleichung 3.25) der Basisfunktionen ($|Ks\rangle$, $|as\rangle$) und sind für alle Konfigurationen gleich. Daher kann man alle Vielteilchenfunktionen schreiben als Slater-Determinanten, die sich aus den verschiedenen Besetzungen der Einteilchenfunktionen ergeben. Relaxationseffekte treten also im Fall des Zwei-Niveau-Oberflächenmoleküls nicht auf.

Da wir insgesamt lediglich zwei Metallelektronen zur Verfügung haben, ist nur ein Auger-Übergang denkbar (siehe F3.22).



F 3.22

F 3.22 Auger-Neutralisation im Oberflächenmolekül

Als Anfangszustand $|I\rangle$ haben wir die Slater-Determinante

$$|I\rangle = |\hat{a}^\dagger \hat{R}^\dagger \hat{R}^\dagger \rangle ,$$

und als Endzustand

$$|F\rangle = |\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \epsilon^\dagger \rangle .$$

Man beachte, daß auf Grund fehlens jeglicher Relaxation die Einteilchenfunktionen des Endzustands identisch sind mit den entsprechenden Funktionen des Anfangszustands.

Für das Matricelement der durch das Einteilchenpotential induzierten Rate RIT ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
 \langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle &= \sum_{i,j} A_{ji}^{\uparrow} \langle \epsilon \uparrow | v | j \uparrow \rangle \times \\
 &\quad \langle \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow \epsilon \uparrow | C_{\epsilon \uparrow}^{\dagger} C_i^{\uparrow} | \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle \\
 &= \sum_j \langle \epsilon \uparrow | v | j \uparrow \rangle \langle \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow \epsilon \uparrow | \times \\
 &\quad (A_{ja}^{\uparrow} | \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle - A_{jK}^{\uparrow} | \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow \epsilon \uparrow \rangle) \\
 &= 0 \qquad \text{-----}(3.60).
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis entspricht dem Resultat der Auger-Abregung. Da die Elektronenfunktionen nicht relaxieren, ist die relaxationsbedingte Rate selbstverständlich wiederum gleich null.

Für das CIT-Matricelement gilt analog zu den Gleichungen 3.28 bis 3.30:

$$\begin{aligned}
 \langle F | V_{\text{CIT}} | D \rangle &= (\epsilon \uparrow \hat{a} \uparrow | \hat{a} \uparrow \hat{a} \uparrow) \\
 &= 1/2 \langle \epsilon \uparrow | a \uparrow \rangle A_{aK}^{\uparrow} [a \uparrow a \uparrow | a \uparrow \hat{a} \uparrow] (A_{aa}^{\uparrow} A_{KK}^{\downarrow} + A_{Ka}^{\downarrow} A_{aK}^{\uparrow}) \\
 &\quad + (a \uparrow a \uparrow | a \uparrow a \uparrow) A_{aa}^{\downarrow} A_{aK}^{\uparrow} + (a \uparrow a \uparrow | K \uparrow K \uparrow) A_{Ka}^{\downarrow} A_{KK}^{\uparrow} \\
 &= 0 \qquad \text{-----}(3.61).
 \end{aligned}$$

Man erhält auch hier das zur Auger-Abregung analoge Resultat. Physikalisch bedeutet dies wiederum, daß sich die Elektronen erneut so anordnen, daß ihre gegenseitige

Coulomb-Abstoßung verringert wird. Das bedeutet andererseits aber auch, daß Übergänge, die durch eben diese Repulsionen hervorgerufen werden, sehr klein sind. Im Fall des Zwei-Niveau-Oberflächenmoleküls verschwindet durch destruktive Interferenz der Basis-Anteile auch die CIT-Rate.

Für sehr kleine Überlappintegrale S_A kann man die Interferenzen vereinfacht diskutieren, wenn man sich auf die Diskussion von Termen beschränkt, die proportional S_A gehen. Wenn wir von allen in diesem Zusammenhang unwesentlichen Vorfaktoren absehen, gilt dann:

$$\langle F | V_{CIT} | I \rangle \approx (a^\dagger a^\dagger | a^\dagger K^\dagger) A_{aa}^\dagger A_{KK}^\dagger + (a^\dagger a^\dagger | a^\dagger \bar{a}^\dagger) A_{aa}^\dagger A_{aK}^\dagger$$

----- (3.62);

$$A_{aa}^\dagger \approx A_{KK}^\dagger \approx 1 ,$$

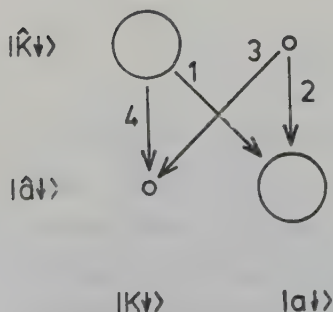
$$A_{aK}^\dagger \approx -S_A / 2 ,$$

$$(a^\dagger a^\dagger | a^\dagger K^\dagger) \approx S_{A^\dagger} (a^\dagger a^\dagger | a^\dagger a^\dagger) / 2 ;$$

$$\langle F | V_{CIT} | I \rangle \propto U(S_{A^\dagger}/2 - S_{A^\dagger}/2) = 0 .$$

In Abbildung F3.23 sind die Übergänge der Gleichung 3.62 graphisch dargestellt. Hierbei sind die Koeffizienten der Eigenfunktionen durch Kreise dargestellt, deren Fläche grob qualitativ die Größe des Koeffizienten darstellen soll. Der obere Teil der Zeichnung bezieht sich auf die Funktion

$|\hat{K}\rangle$, der untere auf $|\hat{A}\rangle$. Links sind die Einmischungen der Metall-Basisfunktionen $|K\rangle$, rechts die der Basis $|a\rangle$. Das betrachtete Elektron muß aus dem Metallzustand $|K\rangle$ in den Zustand $|\hat{A}\rangle$ übergehen. Dies kann prinzipiell über vier "Wege" erfolgen, wobei Weg 1 und Weg 2 für kleine Überlapps $S_{A\uparrow}$ dominieren und hier ausschließlich diskutiert werden. Weg 1 beschreibt den Übergang aus dem Metall-Basiszustand direkt in den Adteilchen-Basiszustand. Dieser Übergang ist für kleine $S_{A\uparrow}$ stark begünstigt, da hier die Koeffizienten nahezu eins sind. Als Matrixelement tritt jedoch die Repulsion $(\epsilon \uparrow K \uparrow | a \uparrow K \uparrow)$ zwischen zwei Überlappladungen auf. Weg 2 beschreibt den Übergang, dessen Matrixelement gegeben ist durch die Repulsion $(\epsilon \uparrow K \uparrow | a \uparrow a \uparrow)$ zwischen einer Überlappladung und der Ladung auf dem Adteilchen. Diese Repulsion ist erheblich größer als $(\epsilon \uparrow K \uparrow | a \uparrow K \uparrow)$ und kompensiert beim Oberflächenmolekül gerade den Verlust, der sich aus der kleinen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des "ursprünglichen Metallelektrons" im Basisorbital des Adteilchens ergibt.



F 3.23

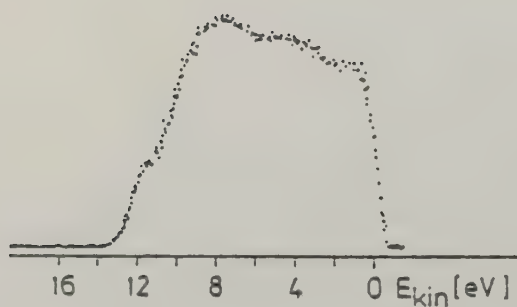
F 3.23 CIT-Übergänge
im Oberflächenmolekül
(Erleuterung siehe
Text)

3.5.3 Die Auger-Neutralisation von Heliumionen an einer Kupfer-(110)-Oberfläche

Von Sesselmann, Conrad, Ertl, Küppers, Woratschek und Haberland wurde eine Kupfer-(110)-Oberfläche mit einem Atomstrahl metastabiler Heliumatome spektroskopiert /54/. Man erhielt ein Auger-Neutralisationsspektrum, das in Abbildung F3.24 dargestellt ist. Die Emission am Fermi-niveau kann durch eine starke Vergrößerung des hochenergetischen Teils ermittelt werden. Aus der maximalen Energie $\epsilon_{\max} = 13,50$ eV kann auf eine effektive Anregungsenergie von 22,50 eV geschlossen werden. Dies bedeutet eine Absenkung von 2,1 eV gegenüber dem asymptotischen ($R \rightarrow \infty$) Wert. Dieser ist durch das erste Ionisationspotential des Grundzustandsheliums gegeben. Das Spektrum besitzt ein Hauptmaximum bei ca. 8 eV. Auf dessen hochenergetischer Flanke ist eine Schulter bei ca. 12 eV zu erkennen. Bei kinetischen Energien von 4,0 bis 4,5 eV ist ein weiteres kleines Signal zu erkennen. Dieses wird auf Sauerstoff-Verunreinigungen zurückgeführt /2/.

Kompliziert wird die Interpretation des Spektrums durch die zusätzliche Emission von sogenannten Sekundärelektronen. Diese ergeben sich beispielsweise durch inelastische Stoßprozesse der anfänglich erzeugten, primären Elektronen mit den Metallelektro-nen der Oberfläche. Außerdem sind Auger-Prozesse denkbar, bei denen zwei (oder mehrere

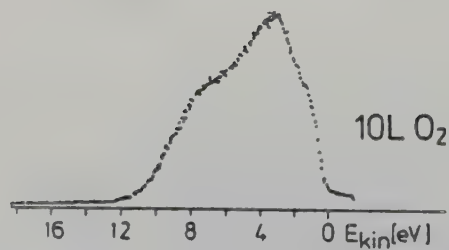
Cu(110)



F 3.24 Experimentelles
AN-Spektrum einer reinen
Kupfer-(110)-Oberfläche /2/.

Cu(110)

He⁺



F 3.25 Experimentelles
AN-Spektrum einer mit 10 L
Sauerstoff bedeckten Kupfer-
(110)-Oberfläche /2/.

niederenergetische Elektronen) emittiert werden. Die Intensität der Sekundärelektronen nimmt bei kleinen Energien stark zu. Eine experimentelle Abtrennung dieses Untergrunds ist nicht möglich. Daher muß man davon ausgehen, daß die spektrale Verteilung der Primärelektronen auf einem (strukturlosen) Untergrund von Sekundäremission aufaddiert ist. Vor allem bei kleinen kinetischen Energien (ca. 0-4 eV) muß mit großen Beiträgen durch Sekundärelektronen gerechnet werden.

Neben der reinen Kupfer-Oberfläche wurden auch adsorbatbedeckte Kupfer-Oberflächen spektroskopiert /2/. Sauerstoff beispielsweise dissoziiert auf der Oberfläche bei Raumtemperatur und adsorbiert in atomarer Form. Man erhält in diesem Fall wiederum ein Neutralisationsspektrum. Dieses ist für eine Bedeckung von 100 Langmuir Sauerstoff in Abbildung F3.25 gezeigt. Das Signal bei 8 eV ist stark reduziert und nur noch als Schulter im Spektrum erkennbar. Die Emission bei 4 eV dominiert nun und wird durch Auger-Übergänge interpretiert, bei denen Sauerstoff-2p-Zustände beteiligt sind /2/.

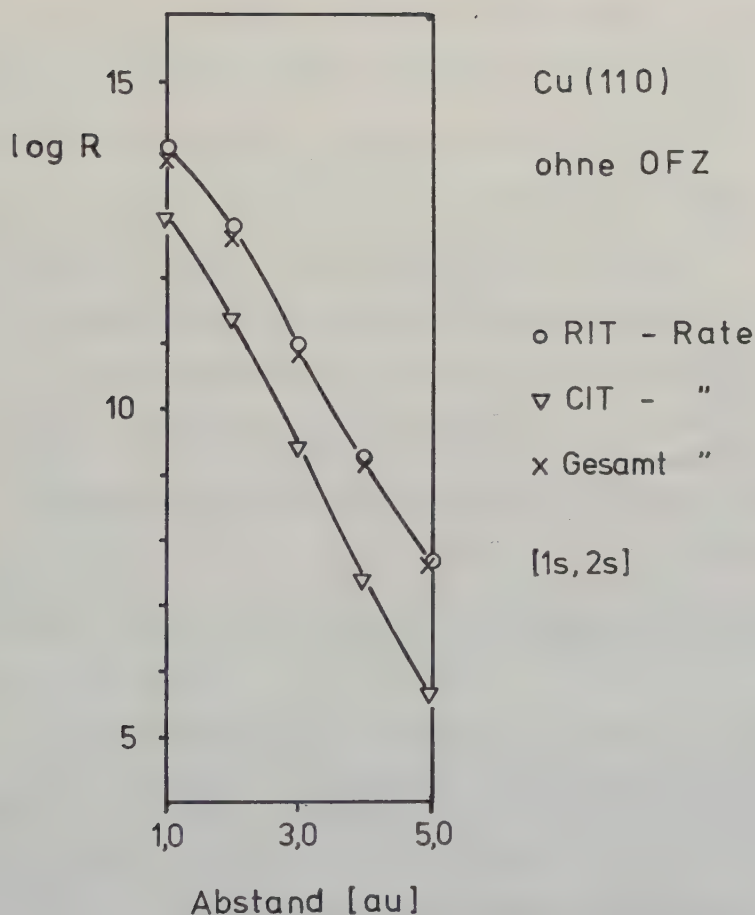
3.5.4 Faltungs-Näherungen für die Auger-Neutralisationsrate

Wie im Fall der Auger-Abregung erweist sich die korrelations-induzierte Rate CIT im Vergleich zur relaxationsbedingten immer als klein. In Abbildung F3.26 sind die Teilraten logarithmisch gegen den Abstand aufgetragen. Man erkennt, daß für alle berechneten Abstände die CIT-Raten um mindestens eine Zehnerpotenz kleiner sind. Bezüglich der spektralen Verteilungen gilt dies ebenfalls: Für alle kinetischen Energien (bei allen Abständen, für jeden Basissatz) ist die RIT-Rate dominierend. Eine Diskussion der Energieverteilungen kann daher ohne Einschränkung an Hand der RIT-Verteilungen erfolgen. Wir können das RIT-Matrixelement, analog zur Gleichung 3.36, in Basis-Anteile $\langle F | V_{\text{RIT}, A_i} | I \rangle$ der lokalen Basis des Adteilchens aufspalten:

$$\begin{aligned} \langle F | V | I \rangle &\approx \langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \epsilon^\dagger | v | A_i \rangle \hat{A}_{A_{ij}}^\dagger \langle F | C_{\epsilon^\dagger}^\dagger C_{j^\dagger} | I \rangle \end{aligned} \quad \text{----- (3.63)}$$

Bei dem Neutralisationsprozess entstammen nun beide Elektronen dem Metall. Wenn wir annehmen, daß für Spinrichtung $\uparrow$ im Endzustand die Metallfunktion $\tilde{K}_j^\dagger$ und für die Spinrichtung $\downarrow$ die Funktion $\tilde{K}_l$ unbesetzt sind, müssen wir folgendes Matrixelement diskutieren:

$$\langle 1\tilde{s}^\dagger, 1\tilde{s}^\dagger, \tilde{K}_l^\dagger \dots \tilde{K}_l^\dagger \dots \tilde{K}_j^\dagger \dots \tilde{K}_M^\dagger, \epsilon^\dagger | C_{\epsilon^\dagger}^\dagger C_{j^\dagger} | 1\tilde{s}^\dagger, \tilde{K}_l^\dagger \dots \tilde{K}_M^\dagger \rangle$$



F_3.26 Abhängigkeit der Gesamtrate und der Teilraten RIT und CIT vom Abstand Z des Heliums von der Sommerfeldkante.

Wir wenden nun wieder die Näherung relativ schwacher Relaxation an. (Für große Basis-Überlappintegrale und starke Wechselwirkung sind Abweichungen zu erwarten.) Wir erhalten für die Determinante der Spinrichtung $\uparrow$ ungefähr den Wert ± 1 , wenn gilt:

$$j\uparrow = K j\uparrow \quad .$$

Wenn also im Anfangszustand durch das Operatorpaar $C_{\epsilon\uparrow}^+ C_{j\uparrow}$ genau der Metallzustand $|\hat{K}j\uparrow\rangle$ in eine ebene Welle überführt wird, dessen Analogon im Endzustand unbesetzt ist, ergibt sich ein maximales Matricelement. Die Determinante der Spinrichtung $\downarrow$ kann entsprechend den Überlegungen des Kapitels 3.4.3 angenähert werden durch das Überlappintegral:

$$\langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}1\uparrow \rangle \quad .$$

Dieses beschreibt den Übergang eines Elektrons aus dem besetzten Metallzustand $\hat{K}1\uparrow$ in die $1\tilde{s}\uparrow$ -Funktion des Endzustands. Damit gilt für das RIT-Matricelement:

$$\langle F | V_{\text{RIT}} | I \rangle = \sum_i \langle \epsilon\uparrow | v | A i\uparrow \rangle \hat{A}_{AiKj}^{\uparrow} \langle 1\tilde{s}\uparrow | \hat{K}1\uparrow \rangle \quad .$$

Mit den Parameterisierungen 3.18 schreiben wir für den Basisanteil des Adorbitals $Ai\uparrow$:

$$\langle F | V_{\text{RIT}, \text{Ai}} | I \rangle = 1/2 \langle \epsilon \uparrow | \text{Ai} \uparrow \rangle (\tilde{E}_{\text{Ai} \uparrow} - \epsilon) \hat{A}_{\text{AiKj}}^{\uparrow} \langle 1\tilde{s} \uparrow | \hat{K} 1 \uparrow \rangle$$

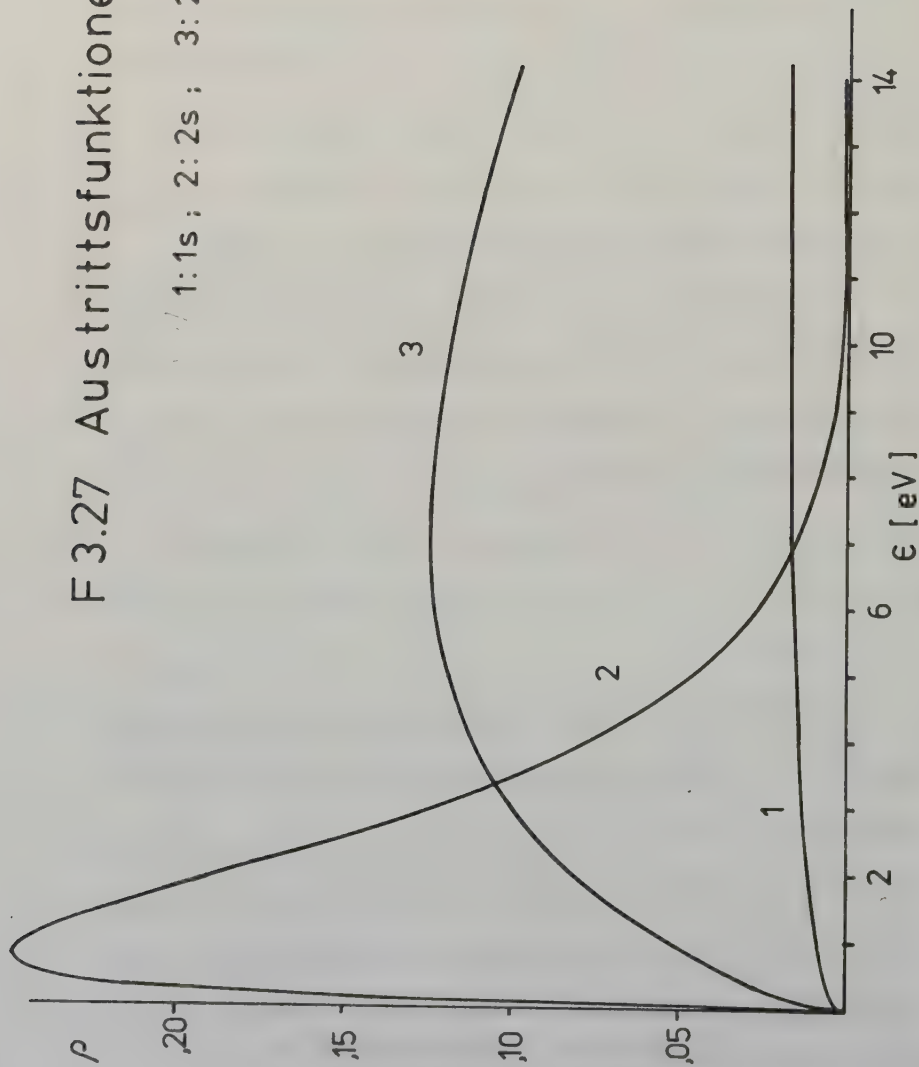
----- (3.64).

Wenn wir uns zuerst auf die Spinrichtung $\uparrow$ des emittierten Elektrons beschränken, läßt sich die Gleichung 3.64 folgendermaßen interpretieren: Ursprünglich befindet sich das Elektron im Metallzustand $|\hat{K}j\uparrow\rangle$. Das den Übergang herbeiführende Potential v ist auf dem Helium lokalisiert, und wird daher am besten in der lokalen Basis $\{|\text{Ai}\uparrow\rangle\}$ des Heliums beschrieben. Der Übergang des Metallelektrons in den lokalen Basiszustand $|\text{Ai}\uparrow\rangle$ erfolgt proportional zu dessen Einmischung $\hat{A}_{\text{AiKj}}^{\uparrow}$ in den Metallzustand. Für vorgegebene Energie ϵ (diese ist durch die Gesamtenergien des Anfangs- und Endzustands festgelegt) kann das Elektron aus den lokalen Funktionen proportional zum Überlapp $\langle \epsilon \uparrow | \text{Ai} \uparrow \rangle$ in die ebene Welle übergehen. Die spektrale Verteilung des Überlapps (3.19) wird für alle verwendeten Basisfunktionen in Abbildung F3.27 dargestellt.

Man sieht, daß die Austrittsfunktionen stark energieabhängig sind. Sehr lokalisierte Zustände (wie beispielsweise die $1s$ -Funktion) haben flache Verteilungen, deren Maxima bei hohen Energien liegt, wohingegen diffuse Orbitale ein stark ausgeprägtes Maximum bei kleinen Energien besitzen. Es ist zu erwarten, daß die Beiträge der verschiedenen Basisanteile 3.64 zum RIT-Matrixelement stark von der Energie ϵ des emittierten Elektrons abhängig sind.

F 3.27 Austrittsfunktionen ρ

1: 1s; 2: 2s; 3: 2p



F 3.27 Austrittsfunktionen (siehe Gleichung 3.19) für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Basisfunktionen.

Der Übergang des Elektrons mit entgegengesetztem Spin wird beschrieben durch das Überlappintegral zwischen dem Metallzustand $|\tilde{K}l+\rangle$, in dem es sich im Anfangszustand befand, und dem $1\tilde{s}+$ -Zustand, in den es übergehen soll.

Zu Interpretationszwecken könnte man aus den Basisanteilen des RIT-Matrixelements entsprechende Basis-Teilraten bilden (Beachte: Summe der Teilraten ergibt nicht die Gesamtrate!). Für die Lochkonfiguration $\tilde{K}j\uparrow$, $\tilde{K}l\uparrow$ im Endzustand sei die Teilrate definiert durch:

$$\begin{aligned}
 R_{\text{RIT},Ai}(\epsilon) &= 2\pi \sum_F |\langle F | V_{\text{RIT},Ai} | D \rangle|^2 \delta(\epsilon - G_I + G_0 - \epsilon_{Kj} - \epsilon_{Kl}) \\
 &= \pi/2 |\langle \epsilon\uparrow | Ai \rangle|^2 (E_{Ai} - \epsilon)^2 \sum_{Kj, Kl} |A_{AiKj}^\uparrow|^2 \times \\
 &\quad |\langle 1\tilde{s}+ | \tilde{K}l+\rangle|^2 \delta(\epsilon - G_I + G_0 - \epsilon_{Kj} - \epsilon_{Kl}) .
 \end{aligned}$$

----- (3.65).

Wie gehen hier davon aus, daß man für die Gesamtenergie G_F des Endzustands schreiben kann

$$G_F = G_0 - \epsilon_{Kj} - \epsilon_{Kl} + \epsilon ,$$

----- (3.66)

wobei G_0 die Energie der Konfiguration ist, bei der das Helium und das Metall im Grundzustand vorliegen. Damit ergibt sich aus dem Energiesatz ($G_F = G_I$):

$$\epsilon_{Kl} = G_0 - G_I - \epsilon_{Kj} + \epsilon$$

Die spektrale Verteilung der Teilrate ist dann angenähert gegeben durch die Faltung der Verteilungen $F_{ii\uparrow}(\epsilon_{Kj})$ und $F_{1s\uparrow}(\epsilon_{Kl})$. Zusätzlich muß diese mit dem von der kinetischen Energie ϵ abhängigen Faktor $|E_i(\epsilon)|^2$ multipliziert werden:

$$R_{RIT,Ai}(\epsilon) = \pi/2 |E_i(\epsilon)|^2 \int F_{ii\uparrow}(\epsilon_{Kj}) \times F_{1s\uparrow}(G_0 - G_I - \epsilon_{Kj} + \epsilon) d\epsilon_{Kj}$$

$$E_i(\epsilon) = \langle \epsilon | Ai \uparrow \rangle | (E_{Ai} - \epsilon)$$

$$F_{ii\uparrow}(\epsilon_{Kj}) = \sum_{\epsilon_{Km}} |\hat{A}_{AiKm}^\dagger|^2 \delta(\epsilon_{Kj} - \epsilon_{Km})$$

$$F_{1s\uparrow}(\epsilon_{Kl}) = \sum_{\epsilon_{Km}} |\langle 1s\uparrow | Km \uparrow \rangle|^2 \delta(\epsilon_{Kl} - \epsilon_{Km}) \quad \text{----- (3.67).}$$

Der Spinindex wurde hier bei den Metallenergien fortgelassen. Wir nehmen damit an, daß das Metall nicht ferromagnetisch ist und daß auch keine abgespaltenen Metallzustände vorliegen.

Die Teilrate dividiert durch eine Austrittsfunktion $|E_i(\epsilon)|^2$ lässt sich also als Faltung zweier verschiedener Verteilungsfunktionen $F_{ii\uparrow}$ und $F_{1s\uparrow}$ schreiben. Dies ist nur dann eine brauchbare Näherung für die Gesamtrate, falls eine Teilrate deutlich größer ist als alle anderen zusammen.

Im allgemeinen Fall müsste man analog zu Jennison /47/ (vgl. Kap. A1.3) "partielle" Verteilungsfunktionen einführen:

$$F_{ij\uparrow}(\epsilon_{Kj}) = \sum_{k,m} A_{AiKm}^{\uparrow} A_{AjKm}^* \delta(\epsilon_{Kj} - \epsilon_{km})$$

----- (3.68).

Für die Gesamtrate gilt dann:

$$R(\epsilon) \approx \pi/2 \sum_{i,j} E_i(\epsilon) E_j(\epsilon) \int_{G_0 - G_I - \epsilon_F + \epsilon}^{\epsilon_F} F_{ij\uparrow}(\epsilon_{Kj}) \times$$

$$F_{1s\uparrow}(G_0 - G_I - \epsilon_{Kj} + \epsilon) d\epsilon_{Kj}$$

----- (3.69).

Die Integrationsgrenzen gelten hier für $G_I - G_0 + \epsilon_F + \epsilon_B < \epsilon < G_I - G_0 + 2\epsilon_F$ (ϵ_B : untere Kante des sp-Bandes).

Im Sinne einer Oberflächenspektroskopie wäre es natürlich wünschenswert, die "lokale Zustandsdichte" $F_{1s\downarrow}(\epsilon)$ aus der experimentell gemessenen Rate $R(\epsilon)$ bestimmen zu können. Dies wäre also unter den folgenden Voraussetzungen prinzipiell möglich:

- (i) Die RIT-Rate dominiert.
- (ii) Die Näherung schwacher Relaxation ist gültig.
- (iii) Die Funktionen $E_i(\epsilon)$ und $F_{ij\uparrow}(\epsilon)$ zeigen eine schwache Energieabhängigkeit im Vergleich zu $F_{1s\downarrow}(\epsilon)$.
- (iv) Die Größen $E_i(\epsilon)$ und $F_{ij\uparrow}(\epsilon)$ lassen sich zuverlässig berechnen.

Schwierigkeiten bereiten die Mischterme und die Tatsache, daß über mehrere Teilraten zu summieren ist. Wenn man jedoch, im Falle schwacher Energieabhängigkeit der Austrittsfunktionen $E_i(\epsilon)$, angenähert schreiben kann,

$$E_i(\epsilon)E_j(\epsilon) \approx \alpha_{ij} \xi(\epsilon) \quad ; \quad \alpha_{ij}: \text{reelle Zahl}$$

so vereinfacht sich die Gleichung 3.69 auf die Form:

$$2/\pi R(\epsilon)/\xi(\epsilon) \approx \int_{G_0 - G_I - \epsilon_F + \epsilon}^{\epsilon_F} d\epsilon_{Kj} P_{\uparrow}(\epsilon_{Kj}) F_{1s} (G_0 - G_I - \epsilon_{Kj} + \epsilon)$$

mit

$$P_{\uparrow}(\epsilon_{Kj}) = \sum_{i,j} \alpha_{ij} F_{ij\uparrow}(\epsilon_{Kj})$$

----- (3.70)

Differentiation nach der kinetischen Energie ϵ ergibt dann:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{2}{\pi} \frac{R(\epsilon)}{\xi(\epsilon)} \right) \\ &= P_{\uparrow}(\epsilon_F) F_{1s\uparrow}(G_0 - G_I - \epsilon_F + \epsilon) \\ & \quad - P(G_0 - G_I - \epsilon_F + \epsilon) F_{1s\uparrow}(\epsilon_F) \\ & \quad + \int_{G_0 - G_I - \epsilon_F + \epsilon}^{\epsilon_F} d/d\epsilon [P_{\uparrow}(\epsilon_{Kj}) F_{1s\uparrow}(G_0 - G_I - \epsilon_{Kj} + \epsilon)] d\epsilon_{Kj} \end{aligned}$$

----- (3.71).

Falls es zutrifft, daß nur $F_{1s\uparrow}(\epsilon)$ eine stark strukturierte Funktion der Energie ist und $P_{\uparrow}(\epsilon)$ und $R(\epsilon)$ nur schwache Strukturen zeigen, so läßt sich $F_{1s\uparrow}(\epsilon)$ (bis auf einen konstanten Faktor) nach folgendem Rezept erhalten:

- (i) Man dividiert das experimentelle Spektrum durch die theoretisch berechnete "effektive" Austrittsfunktion $\xi(\epsilon)$.
- (ii) Man differenziert das dividierte Spektrum.
- (iii) Man subtrahiert den langsam variierenden Hintergrund.

Das hier skizzierte Vorgehen erinnert an die Hagstrum-Methode der Datenanalyse (vgl. Kap. A1.5). Im Gegensatz zu Hagstrum wird hier jedoch nicht von einer Selbst-

faltung ausgegangen. Unser Rezept benötigt theoretische Informationen über $\xi(\epsilon)$, ist jedoch in der Handhabung (da nur differenziert wird) wesentlich einfacher und schneller, als die numerisch aufwendigen Entfaltungsroutinen. Bezüglich der Verlässlichkeit ist unsere Methode vielleicht sehr schlecht, aber auf keinen Fall schlechter als der Hagstrum-sche Vorschlag. Dies zeigte sich bei einem Vergleich der Verfahren für vorgegebene $P_{\uparrow}(\epsilon)$ und $F_{1s\downarrow}(\epsilon)$.

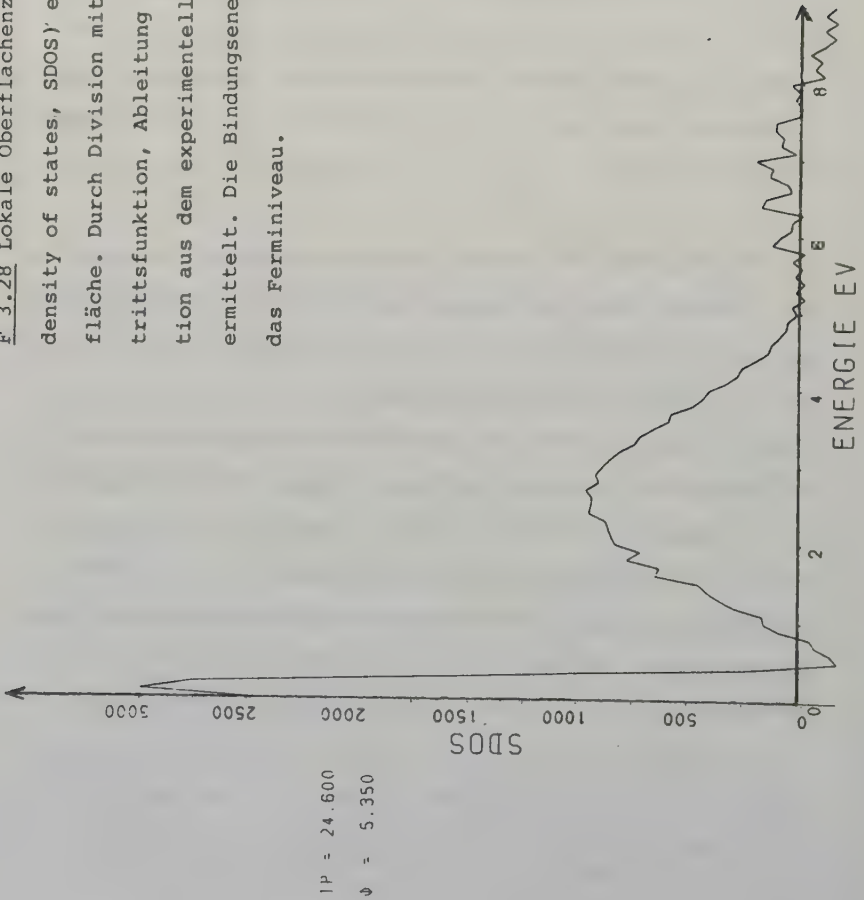
Eine sinnvolle "effektive" Austrittsfunktion $\xi(\epsilon)$ läßt sich nur für einen begrenzten Energiebereich konstruieren. Nach Abbildung 3.27 erscheint dies für $8 \text{ eV} < \epsilon < 14 \text{ eV}$ möglich. Daß $P_{\uparrow}(\epsilon)$ schwächer strukturiert ist als $F_{1s\downarrow}(\epsilon)$ scheint auch gegeben, da $P_{\uparrow}$ große Beiträge von delokalisierten He-Orbitalen (2s, 2p) enthält, wie später erläutert wird. Trotzdem ist die Datenanalyse nach dem gegebenen Rezept keineswegs bedenkenlos anwendbar. Sie birgt vielmehr große Gefahren, da kleine Details des experimentellen Spektrums sozusagen herausvergrößert werden. Scheinbar unwesentliche Variationen in $\xi(\epsilon)$ und $P_{\uparrow}(\epsilon)$, ein größerer Beitrag der CIT-Rate, als auch experimentelle Ungenauigkeiten können sehr leicht zu falschen Interpretationen führen. Der Autor favorisiert deshalb sehr stark einen direkten Vergleich des experimentell gemessenen Spektrums mit den theoretisch berechneten. Deswegen sollen hier auch keine Einzelheiten angegeben werden, wie das vom Autor konstruierte Programm zur Ermittlung von $F_{1s\downarrow}(\epsilon)$ aus experimentellen Spektren

genau arbeitet.

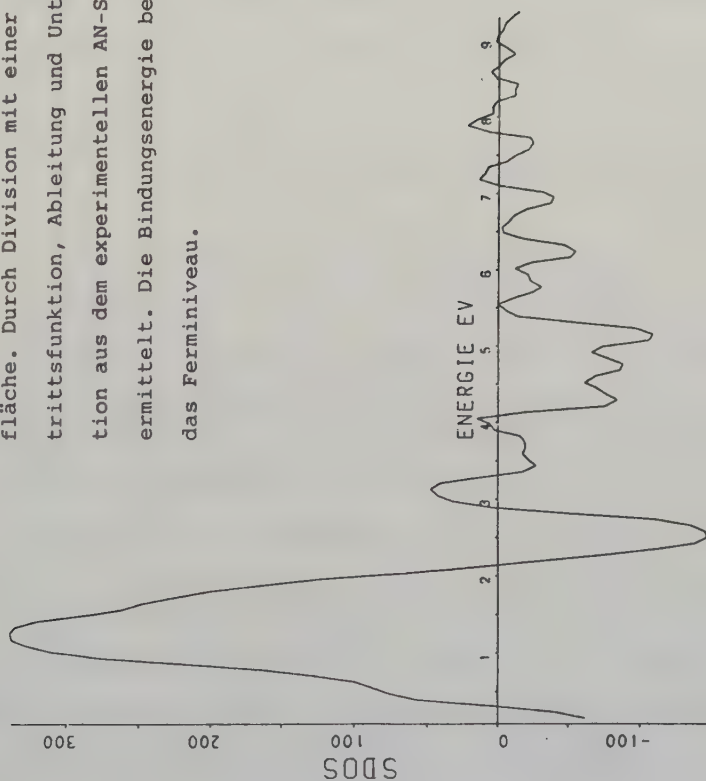
Es werden jedoch zwei Beispiele angegeben für IN-Spektren der Ni(111)-Fläche /55/ und der Cu(110)-Fläche /54/ (siehe Abbildungen F3.28 und F3.29). In beiden Fällen zeigt die lokale Zustandsdichte einen großen, schmalen Peak, der zweifelsfrei als Struktur in $F_{1st}(\epsilon)$ auftreten muß. Diese Strukturen können eindeutig auf Oberflächenzustände zurückgeführt werden. Für die Cu(110)-Oberfläche wird dies im folgenden sowohl an Hand der detailliert dargelegten Theorie, als auch an Hand des experimentellen Datenmaterials genau erläutert werden.

Für die Ni(111)-Fläche ist die Existenz eines Oberflächenzustandes nahe dem Fermi-niveau durch winkelabhängige Photoemissionsexperimente nachgewiesen worden /56/. Ob die zweite, breitere Struktur eventuell einer Oberflächenresonanz entsprechen könnte, kann nicht entschieden werden. Das Rezept der Datenanalyse enthält genug Willkürlichkeiten, um die Intensität dieser Resonanz erheblich reduzieren zu können. Die zusätzlichen Oszillationen in der Oberflächenzustandsdichte der Cu(110)-Fläche sind mit Sicherheit nicht signifikant.

F 3.28 Lokale Oberflächenzustandsdichte (surface density of states, SDOS) einer Nickel-(111)-Oberfläche. Durch Division mit einer effektiven Austrittsfunktion, Ableitung und Untergrundsubtraktion aus dem experimentellen AN-Spektrum /55/ ermittelt. Die Bindungsenergie bezieht sich auf das Fermi-niveau.



F 3.29 Lokale Oberflächenzustandsdichte (surface density of states, SDOS) einer Kupfer-(110)-Oberfläche. Durch Division mit einer effektiven Austrittsfunktion, Ableitung und Untergrundsubtraktion aus dem experimentellen AN-Spektrum /2/ ermittelt. Die Bindungsenergie bezieht sich auf das Fermi-niveau.



3.5.5 Rechnungen ohne Oberflächenzustand (OFZ)

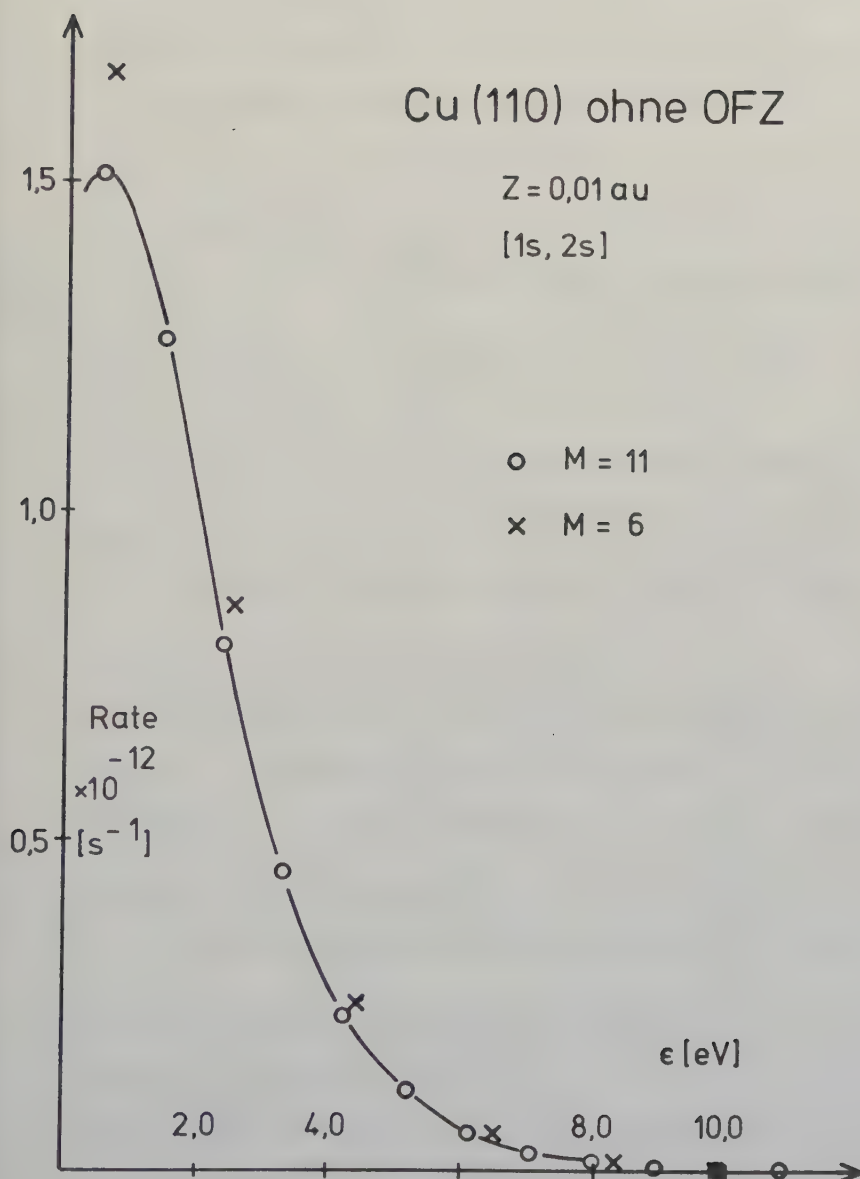
In diesem Kapitel wollen wir das Auger-Neutralisationspektrum eines Heliumions vor einer Kupfer-(110)-Oberfläche berechnen. Das Heliumatom befinde sich dabei im Abstand R über einem Oberflächenatom des Kupfers (sogeannter "on top" Platz). In diesem Fall sind die Basisintegrale der $1s$ -Funktionen mit dem vollständig besetzt angenommenen d -Band am größten. Damit wählen wir (bewußt) eine Situation aus, bei der die d -Elektronen am effektivsten zum Auger-Übergang beitragen können.

In den folgenden Rechnungen wird das s -Band (besetzter Teil) in fünf adsorbatprojizierte Metallzustände $|Kj\rangle$ zerlegt. Ein weiterer Zustand wird aus den d -Funktionen gebildet. Dieser hat die Einteilchenenergie ϵ_{Kj}^0 von $-6,5$ eV und liegt damit $2,0$ eV unter Fermi-niveau. Im Prinzip ist eine feinere Unterteilung des s -Bandes wünschenswert. In Abbildung F3.30 ist eine Rechnung mit zehn adsorbatprojizierten Metallzuständen zusammen mit einer Rechnung des obigen Typs gezeigt. Da wir insgesamt N^2 Endzustände berechnen müssen, im Auger-Programm eine sechsfache Summe über alle Indices zu bewältigen haben, und eine Berechnung von Determinanten der Dimension $N^2/4$ auftritt, wächst der Zeitaufwand enorm an. Aus der Abbildung F3.30 ist ersichtlich, daß für eine qualitative Diskussion die verwendete Anzahl von Metallzuständen ausreichend ist.

Cu (110) ohne OFZ

$Z = 0,01 \text{ au}$

$[1s, 2s]$



F 3.30 Spektrale Verteilung der AN-Rate. Abhängigkeit von der Zahl M der diskretisierten Metallniveaus.

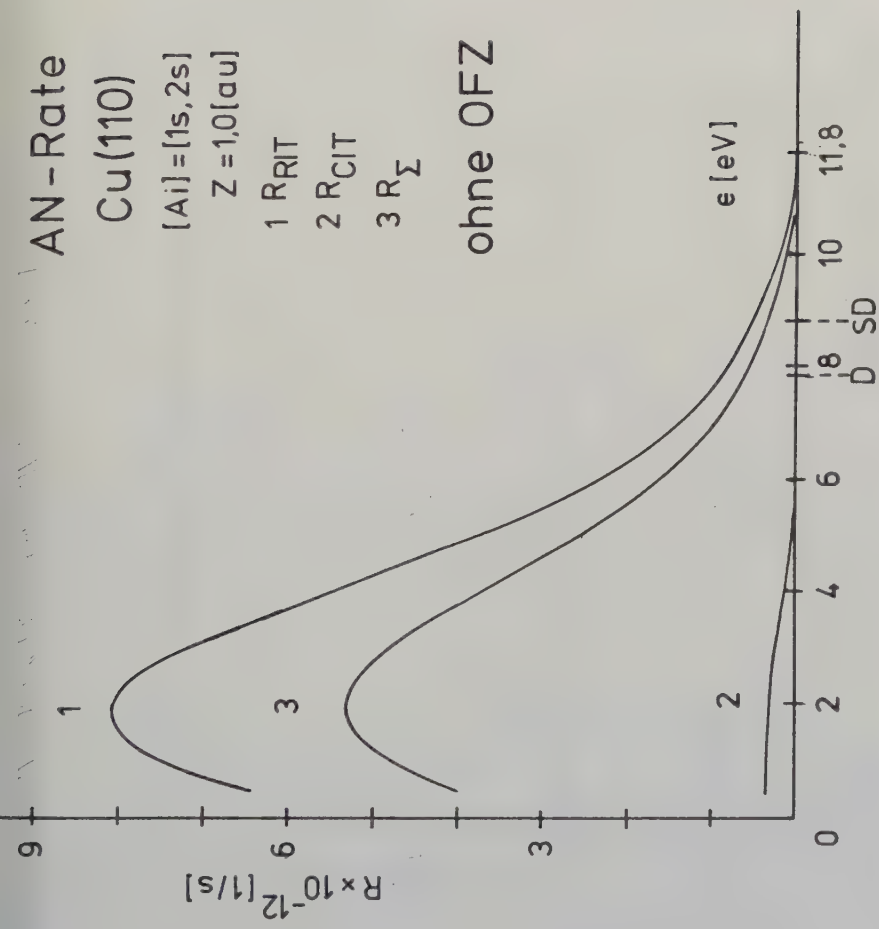
Im Gegensatz zu den Rechnungen der Auger-Abregungsrate werden für die 1s-Funktionen verschiedene Ortsanteile verwendet. Im Anfangszustand liegt ein Heliumion der Konfiguration $1s\uparrow$ vor. Daher behalten wir für die $1s\uparrow$ -Funktion den Slater-Exponenten von 2,0 bei. Die unbesetzte $1s\downarrow$ -Funktion erhält den Exponenten, der sich aus einer RHF-Rechnung des Grundzustands ergeben würde /34/:

$$|1s\downarrow\rangle = N \exp(-1,688r) \quad .$$

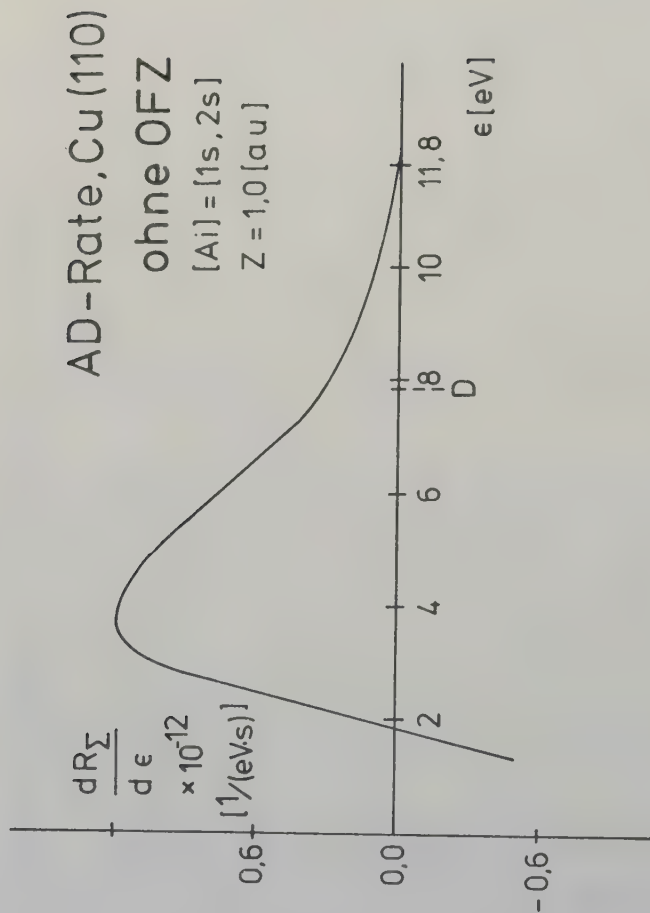
Die sich dadurch ergebenden Veränderungen sind klein. Da eine korrekte UHF-Rechnung des Heliums verschiedene Ortsanteile ergeben würde /57/, ist der unsymmetrische Basissatz für alle folgenden Rechnungen beibehalten worden.

In der Abbildung F3.31 ist das theoretische Neutralisationsspektrum für den Abstand $Z=1,0$ au ($R=2,608$ au) gezeigt (Z bezieht sich auf die Sommerfeldkante, R auf die erste Atomlage). Die Energieverteilung ist mit den exakten Ausdrücken der Kapitel 3.1 und 3.2 berechnet worden. Anschließend ist das berechnete Linienspektrum mit Gauß-Funktionen der Halbwertsbreite 2,829 eV gefaltet worden.

Wenn man von dem experimentellen Ergebnis ausgeht, erwartet man eine ausgeprägte Emission bei ca. 8 eV. Das theoretische Spektrum fällt in diesem Energiebereich glatt ab und zeigt keinerlei Struktur. In der Abbildung F3.32



F 3.31 Spektrale Verteilung der AN-Rate und der Teilraten für den Abstand $Z = 1,0$ au des Heliums von der Sommerfeldkante.



F 3.32 Ableitung der Energieverteilung F 3.31

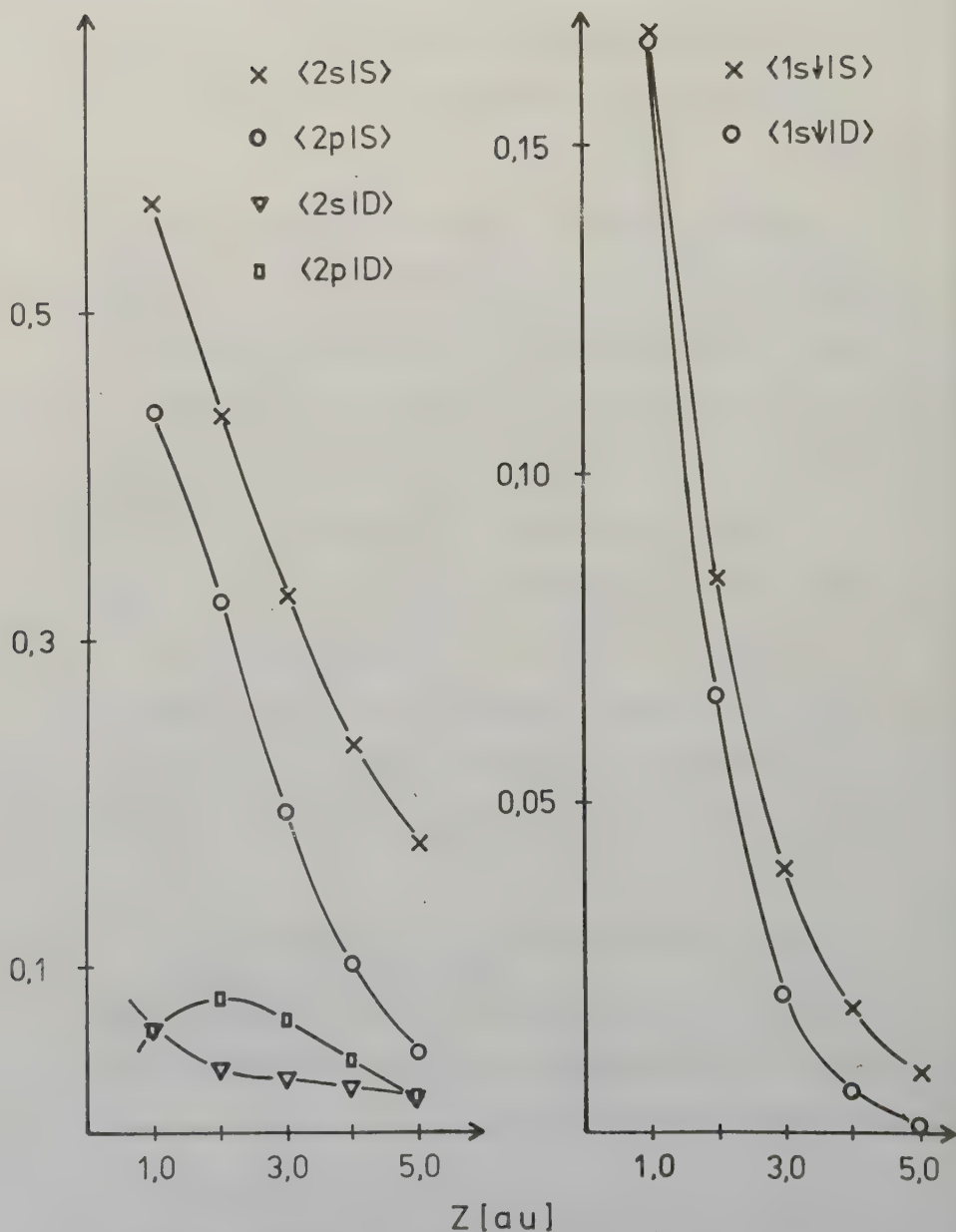
ist die zugehörige Ableitung gezeichnet. Auch hier ergibt sich keine Struktur in dem Bereich, in dem man d-Band Emission erwarten würde.

In erster Näherung ist dies schon an Hand der Basisintegrale verständlich. In Abbildung F3.33 sind diese als Funktion des Abstandes angetragen. Die 2s-Funktion besitzt demnach bei allen Abständen einen erheblich größeren Überlapp mit dem besetzten Teil des s-Bandes als mit den d-Zuständen. Das Gleiche gilt bei großen Abständen auch für die 1s-Funktionen. Bei dem hier diskutierten Abstand sind die 1s-Integrale vergleichbar. Wie die Wahl des on top Platzes, dient der hier gewählte Abstand von 1 dazu die d-Band Emission zu begünstigen. Man beachte, daß der Einsatz des Spektrums bei ca. 11,7 eV liegt, während man experimentell 13,5 eV erhält. Theoretische Energieverteilungen mit realistischem Emissionseinsatz können nur für größere Abstände $Z > 1$ erhalten werden. In diesen Rechnungen sind die Auswirkungen des d-Bands nochmals erheblich reduziert.

Um ein besseres Verständnis der Energieverteilung zu erlangen, gehen wir auf die Näherungsformel 3.64 zurück und diskutieren die Basis-Teilraten. Die Gesamtrate -obwohl natürlich keine Superposition der Teilraten- kann mit diesen qualitativ interpretiert werden.

Zuerst wenden wir uns der 1s-Teilrate zu. Für kine-

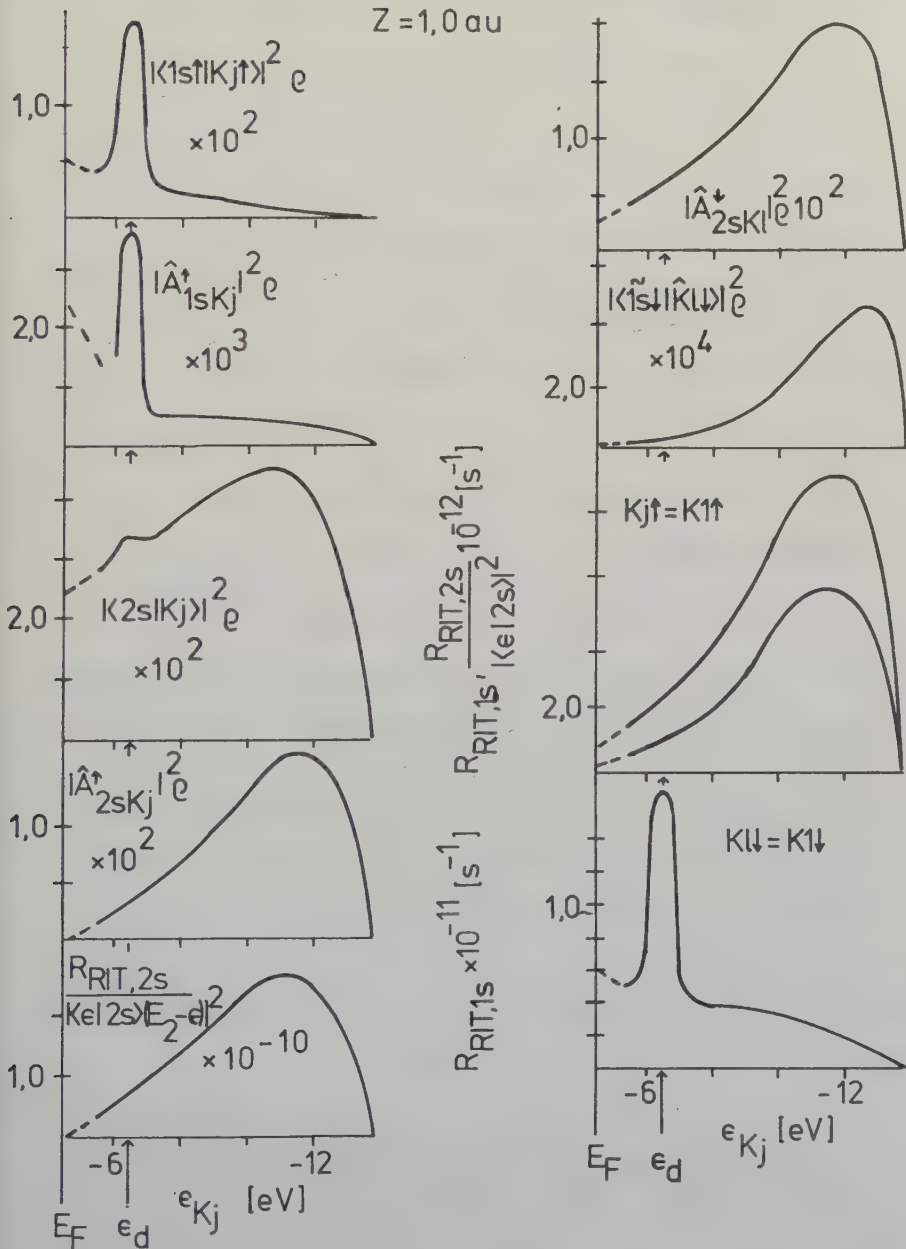
Cu (110)



F 3.33 Überlappintegrale der Basisfunktionen mit dem besetzten Teil $|S\rangle$ des s-Bands und dem d-Band $|D\rangle$. Abhängigkeit vom Abstand Z des Heliumatoms von der Sommerfeldkante.

Cu (110) kein OFZ $\{A_{is}\} = \{|1s s\rangle, |2s s\rangle\}$

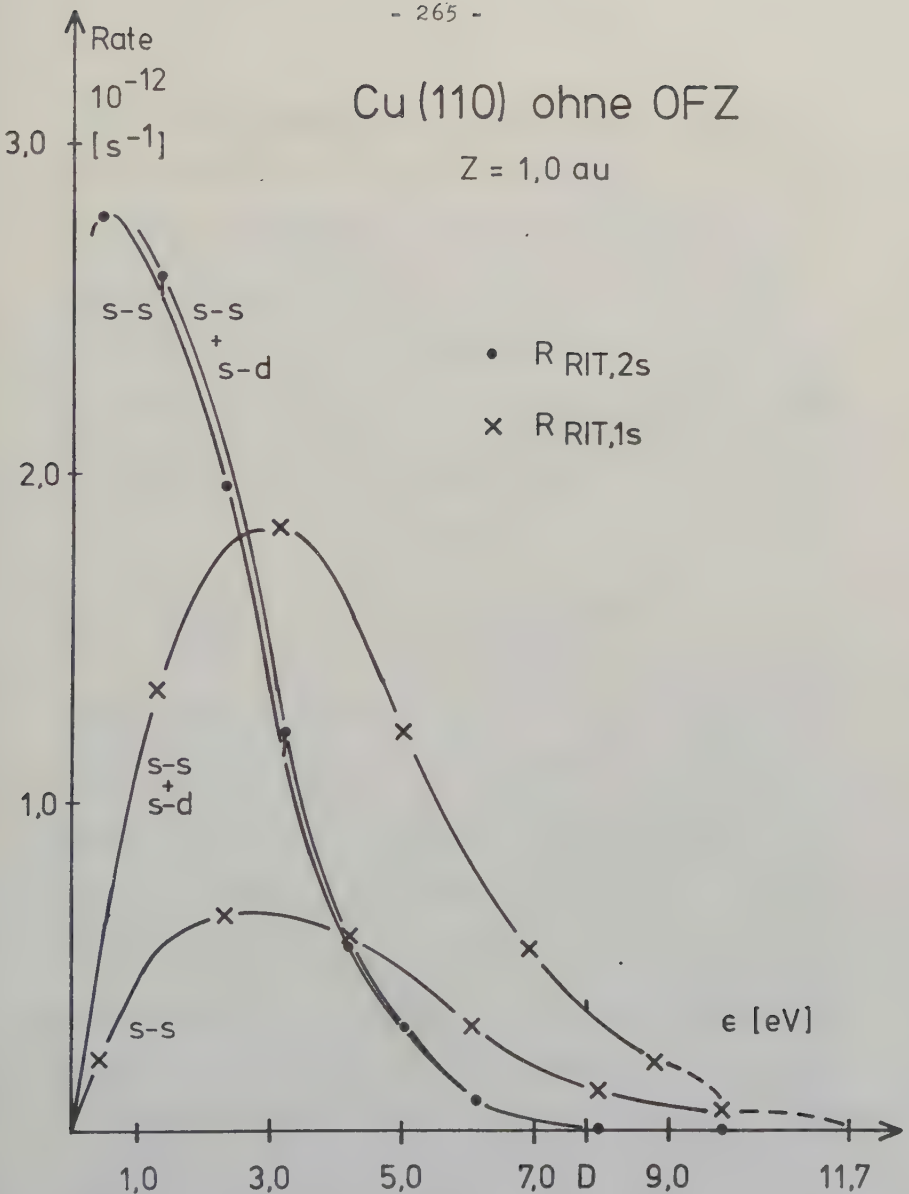
$Z=1,0 \text{ au}$



F 3.34 Faltungsnäherung für die AN-Rate. Erläuterung siehe Text

tische Energien $\epsilon > 1$ eV kann die Austrittsfunktion des $|1s\rangle$ -Orbitals als Konstante angenähert werden; ebenso auch der Energiefaktor ($E_{1s} - \epsilon$). Damit bleiben nach Gleichung 3.64 nur die Faktoren $|\hat{A}_{1sKj}^\dagger|^2$ und $|\langle 1\tilde{s} | K1 \rangle|^2$ übrig, deren spektrale Verteilung (zusammen mit allen später diskutierten Größen) in Abbildung F3.34 dargestellt sind. Die $1s$ -Beimischung $\hat{A}_{1sKj}^\dagger$ in den Metallzustand $|Kj\rangle$ des Anfangszustands ist grob proportional zum Basisüberlapp $\langle 1s | Kj \rangle$. Damit zeigen beide Verteilungen ein starkes Maximum durch das d -Band. Die Energieverteilung des Überlappintegrals $\langle 1\tilde{s} | K1 \rangle$ ist gegeben durch die Einmischung $\hat{A}_{2sK1}^\dagger$ der $2s$ -Basis in den Metallzustand $|K1\rangle$ des Anfangszustands. Wie bei der Auger-Abregung ist also auch hier die Relaxation der Metallfunktionen auf der $2s$ -Basis wesentlich für den Übergang in die $1s$ -Funktion. Die Einmischung $\hat{A}_{2sK1}^\dagger$ zeigt nun wieder eine Resonanz bei Energien von -12 eV. Nach Gleichung 3.58 ist die Nullstelle der Einmischung bei $-2,45$ eV zu erwarten. Zusätzlich fällt der Überlapp der $2s$ -Basisfunktion nach einem Maximum bei ca. -11 eV zum Fermi-niveau hin kontinuierlich ab. Der Einfluß des d -Bands ist gering. Daher ist die $2s$ -Einmischung in die Metallfunktion und damit das Überlappintegral $\langle 1\tilde{s} | K1 \rangle$ bei kleinen Energien nahe Bandunterkante maximal, während das d -Band keinerlei nennenswerte Strukturen beiträgt.

Prinzipiell kann durch Faltung der Verteilungen von $|\hat{A}_{1sKj}^\dagger|^2$ und $|\langle 1\tilde{s} | K1 \rangle|^2$ bzw. $|\hat{A}_{2sK1}^\dagger|^2$ die $1s$ -Teilrate



F 3.35 Aufschlüsselung der spektralen Verteilung der Teilraten nach verschiedenen Übergangstypen a-b. Dabei sind Elektronen aus den Metallbändern a und b in dem AN-Prozess verwickelt. Man beachte, daß die Beiträge aufaddiert werden, sodaß sich als Endresultat die gesamte Teilrate ergibt. D markiert die Energie für Übergänge des Typs d-d.

erhalten werden. Da aber durch Faltungen die Struktur der in sie eingehenden Funktionen "verschmiert" werden, ist folgender Test für die gemachten Näherungen interessanter. Wir wählen uns eines der beiden Löcher (z.B. Spinrichtung $\uparrow$) fest vor und variieren lediglich die Energie des anderen Lochzustands (Spin $\uparrow$). Die spektrale Verteilung der sich damit ergebenden exakten Teilrate muß nun die Energieverteilung beispielsweise von $|A_{1sKj}^{\uparrow}|^2$ wiedergeben. In der Abbildung F3.34 ist dieser -wie auch der umgekehrte- Fall gezeigt, wobei wir das erwartete Resultat erhalten.

Für die $1s$ -Teilrate erwarten wir folglich einen Untergrund, der sich aus Übergängen von zwei Elektronen des s -Bands ergibt. Da der Überlapp $\langle 1\tilde{s}^{\uparrow} | \hat{K}1 \rangle$ zum Fermi-niveau hin schneller abfällt, als andererseits der s -Anteil von $A_{1sKj}^{\uparrow}$ ansteigt, ist insgesamt mit geringer Intensität bei hohen kinetischen Energien zu rechnen. Neben diesem s -Band Untergrund sollte ein weiterer Beitrag auftreten, der sich durch Emission eines d -Elektrons bei gleichzeitigem Übergang eines s -Band-Elektrons in das $1\tilde{s}^{\uparrow}$ -Niveau ergibt. Da die d -Emission aus einer festgelegten Energie (die des d -Zustands) erfolgt, sollte der zweite Beitrag das Quadrat $|\langle 1\tilde{s}^{\uparrow} | \hat{K}1 \rangle|^2$ direkt widerspiegeln. Damit liegt das Emissionsmaximum wieder bei kleinen kinetischen Energien. Der Übergang von zwei d -Elektronen ist auf Grund des geringen Beitrags des d -Bands zum Integral $\langle 1\tilde{s}^{\uparrow} | \hat{K}1 \rangle$ stark unterdrückt. In Abbildung F3.35 ist die spektrale Verteilung der $1s$ -Teilrate gezeigt.

Die untere Kurve bezeichnet den Anteil aus dem s-Band (s-s). Darauf ist graphisch der gemischte Anteil (s-d) addiert. Die direkte d-Band-Emission erfolgt bei 7,80 eV und ist als senkrechter Strich auf dem s-d-Anteil angedeutet. (Auf Faltung mit Gauß-Funktionen wurde verzichtet). Auf Grund der Lage des Fermi-niveaus zum ersten adsorbatprojizierten Metallzustand kann man den Emissionseinsatz am Fermi-niveau bei ca. 11,7 eV festlegen. Die Emission sollte vom Typ s-s sein. Der Einsatz der s-d-Emission liegt bei ca. 9,9 eV.

Die 2s-Teilrate kann analog angegangen werden. Ein Faktor besteht auch hier aus dem Betragsquadrat von $\langle 1\tilde{s} | \hat{K} | 1 \rangle$. Für die spektrale Verteilung der exakten Teilraten bei festgehaltenem Lochzustand $K_j^\uparrow$ müssen wir ebenfalls die Energieverteilung des Überlappintegrals erhalten (siehe Abbildung F3.34). Im Fall der 2s-Teilrate übt die Austrittsfunktion entscheidenden Einfluß auf die Energieverteilung der Rate aus. Bei kleinen Energien steigt die Austrittsfunktion stark an, sodaß mit großen Intensitäten in diesem Energiebereich gerechnet werden muß. Wenn wir bei festgehaltenem Loch $K_j^\uparrow$ eine spektrale Verteilung der exakten 2s-Teilrate ermitteln und diese teilen mit $|\langle \epsilon | 2s \rangle (E_{2s} - \epsilon)|^2$, so ergibt sich ein Kurvenverlauf, der der spektralen Verteilung des Koeffizienten $\hat{A}_{2sK_j}^\uparrow$ entspricht (Abbildung F3.34). Im Vergleich zur Verteilung von $\hat{A}_{2sK_j}^\uparrow$ fällt auf, daß die Einmischung der 2s-Basis am Fermi-niveau für Spinrichtung $\uparrow$ kleiner ist. Dies wird verständlich,

wenn wir die Nullstelle der 2s-Einmischung ermitteln. Mit Gleichung 2.45 der Kopplung KZPE erhalten wir:

$$V_{2sKj}^{\uparrow} = \langle 2s^{\uparrow} | K_j^{\uparrow} \rangle (E_{2s} + u_{12} - J_{12} + \epsilon_{Kj}^{\uparrow}).$$

Mit der Bedingung

$$V_{2sKj}^{\uparrow} - \langle 2s^{\uparrow} | K_j^{\uparrow} \rangle \epsilon_{Kj}^{\uparrow} = 0 ,$$

ergibt sich für die Nullstelle

$$\epsilon_{Kj}^{\uparrow 0} = E_{2s} + u_{12} - J_{12} .$$

----- (3.72)

Damit liegt für die Spinorientierung $\uparrow$ die Nullstelle mit -3,25 eV um den Wert des Austauschintegrals (0,8 eV) tiefer als für Spinrichtung $\downarrow$. Abgesehen davon weisen jedoch die beiden Verteilungen einen ähnlichen Kurvenverlauf auf. Insbesondere ist der Einfluß des d-Bands minimal.

Die 2s-Teilrate ist also durch die Faltung der Verteilungen von $\hat{A}_{2sKj}^{\uparrow}$ und $\hat{A}_{2sKl}^{\downarrow}$ gegeben. Diese beschreiben die Koeffizienten der 2s-Basis in die zu entleerenden Metallzustände $Kj^{\uparrow}$ und $Kl^{\downarrow}$. Die resultierende Faltung muß dann mit dem Quadrat der Austrittsfunktion und des Energiefaktors multipliziert werden. Da alle genannten Funktionen ihr Maximum auf der niederenergetischen Seite haben, ist

eine Energieverteilung zu erwarten, die bei kleinen kinetischen Energien ein ausgeprägtes Maximum besitzt. Der Einfluß des d-Bands auf die Koeffizientenverteilungen ist gering. Daher kann bei der 2s-Teilrate nicht mit nennenswerter d-Band-Intensität gerechnet werden. In Abbildung F3.35 ist die 2s-Teilrate gegen die kinetische Energie angetragen. Sie wird von Beiträgen (s-s) dominiert, bei denen beide übergehenden Elektronen aus dem s-Band stammen. Auf diesen Hauptteil graphisch addiert sind die Beiträge durch gemischte Übergänge (s-d). Der eigentliche d-Band-d-Band-Übergang bei 7,80 eV ist innerhalb der Zeichengenauigkeit gleich Null. In diesem Energiebereich findet auch keine s-Band-Emission mehr statt.

Aus der obigen Analyse können wir folgende Schlußfolgerungen ziehen:

--Die Näherungsformel 3.64 ist für das betrachtete theoretische Modell anwendbar.

--Der Überlapp zwischen der $|1\bar{s}+\rangle$ - und der $|1\bar{l}+\rangle$ -Funktion ist wieder gegeben durch die Relaxation des Metallzustands auf der lokalen Basis des Adteilchens.

--Auf Grund der resonanten Einmischung der 2s-Basis in die Metallzustände niedriger Einteilchenenergie (Nullstelle der Einmischung liegt knapp über Fermi-niveau) hat die

spektrale Verteilung des Überlapps $\langle 1\tilde{s}^+ | \tilde{r} | 1^+ \rangle$ ein Maximum bei niedriger Energie und ähnelt damit dem Caesium-Resultat.

--Die Austrittsfunktion der $1s$ -Basis ist für alle Energien klein, während die $2s$ -Austrittsfunktion bei kleinen Energien ein ausgeprägtes Maximum hat. Daher ist immer mit einem niederenergetischen Maximum zu rechnen. Dieses kommt durch Übergänge zustande, bei denen sich die Metallelektronen der $2s$ -Basis bedienen. Bei hohen Energien werden Übergänge über die $1s$ -Basis wichtig, deren Intensität jedoch gering ist.

--Da der Überlapp des d -Bands mit der $2s$ -Basis klein ist, wird der Überlapp $\langle 1\tilde{s}^+ | \tilde{r} | 1^+ \rangle$ durch die Anwesenheit des d -Bands kaum beeinflusst. Wesentlich für den Übergang ist die Relaxation der Metallelektronen im Überlappbereich. Die d -Orbitale sind zu stark lokalisiert um dazu nennenswert beitragen zu können. Infolgedessen sind nennenswerte Emissionen nicht zu erwarten, bei denen zwei d -Elektronen übergehen.

--Für kleine Abstände ist der Überlapp des d -Bands mit dem $1s$ -Orbital von gleicher Größenordnung wie das entsprechende Integral mit dem besetzten Teil des s -Bands. Daher können bei kleinen Abständen Übergänge wichtig werden, bei denen ein d -Elektron emittiert wird, und ein s -Elektron in das $1\tilde{s}^+$ -Niveau übergeht.

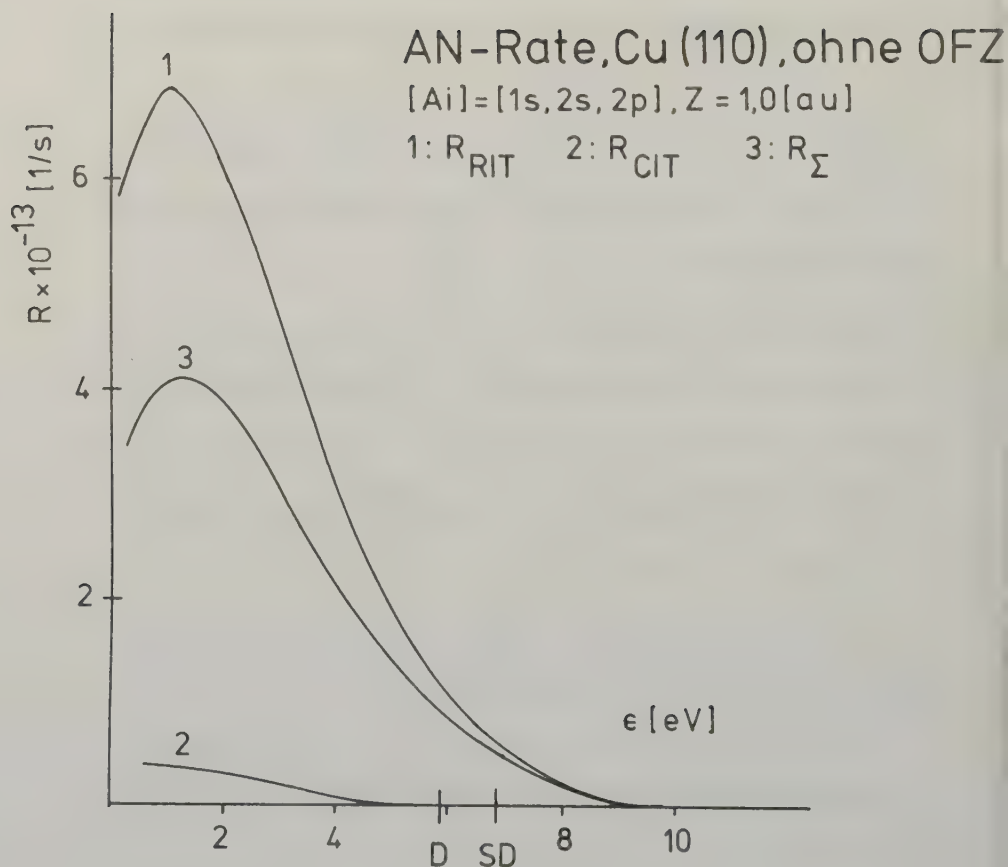
--Zur tatsächlichen Verteilung der Gesamtrate werden alle Beiträge aufaddiert. Zusätzlich treten noch Terme vom Typ $\langle F | v_{\text{RIT},1s} | I \rangle \langle F | v_{\text{RIT},2s} | I \rangle$ auf, die bisher nicht diskutiert wurden. Insgesamt erhält man damit eine, kontinuierlich zu kleinen kinetischen Energien hin ansteigende, strukturlose Energieverteilung.

Es wurden bis hierher die AN-Prozesse in derselben He-Basis berechnet und diskutiert wie die AD-Prozesse an einer Cs-Oberfläche. Das Ergebnis ist klare Diskrepanz zu den experimentellen Spektren. Diese Diskrepanz kann, sofern man die allgemeine Theorie als vernünftig akzeptiert, zwei Gründe haben:

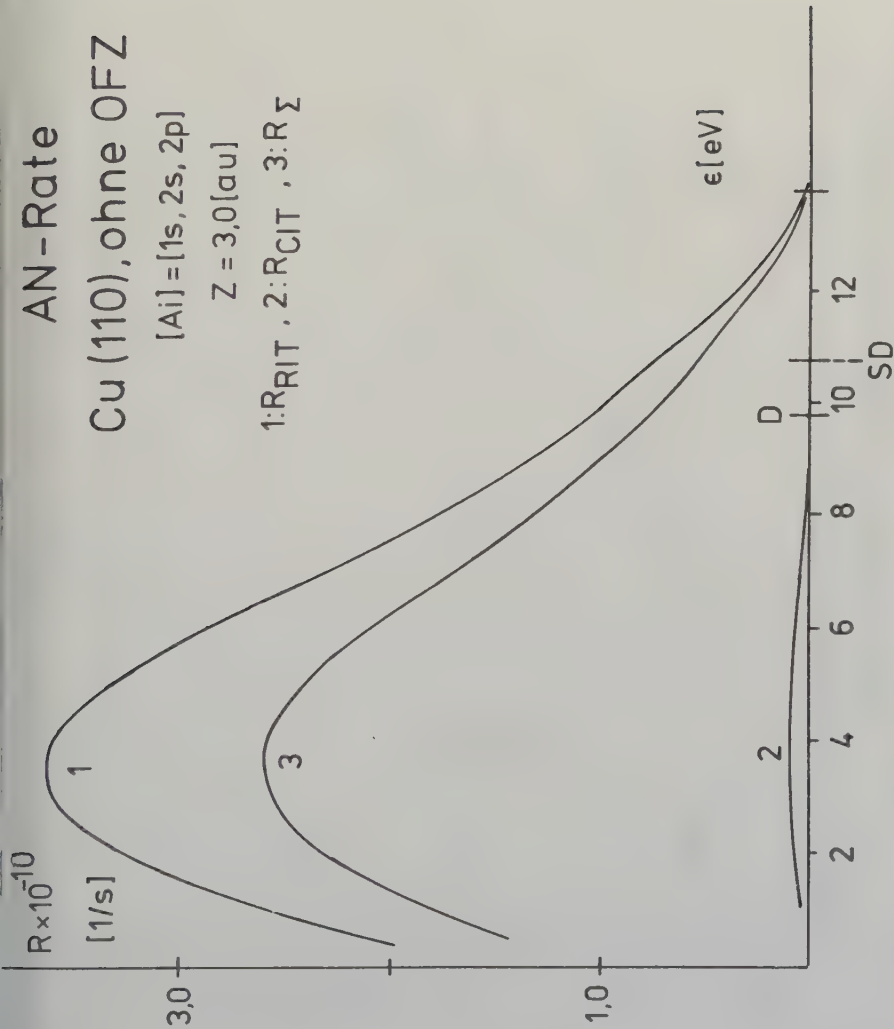
- (i) Die Basis ist nicht ausreichend, um die Wellenfunktionen genau genug zu beschreiben.
- (ii) Die elektronische Struktur der Metalloberfläche wurde falsch modelliert.

Es zeigt sich (wie im folgenden Kapitel dargestellt), daß beide Punkte zutreffen.

Man kann sich nun überlegen, welche Anforderungen man an eine zusätzliche Basisfunktion stellen muß, um eventuell eine erhöhte d-Band-Emission zu erhalten: Zum einen muß

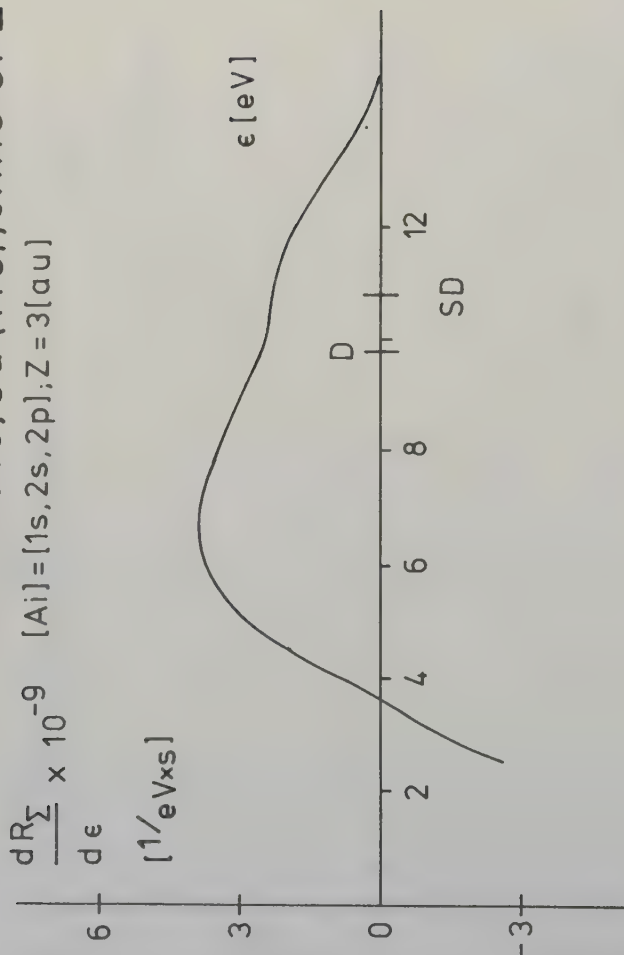


F 3.36 Spektrale Verteilung der Gesamtrate und der Teilraten.
 (Abstand $Z = 1,0$ au.) Auf dem Adteilchen wird ein erweiterter
 Basissatz verwendet. In dieser wie in den folgenden Abbildun-
 gen ist mit D die Energie des Augerübergangs aus dem d-Band
 angetragen. SD ist die Energie, bei der ein d-Elektron und ein
 Elektron am Fermi-niveau übergehen.



F 3.37 Spektrale Verteilung der Gesamtrate und der Teilraten. Abstand $Z = 3,0$ au. Auf dem Adteilchen wird ein erweiterter Basissatz verwendet.

AN-Rate, Cu (110), ohne OFZ

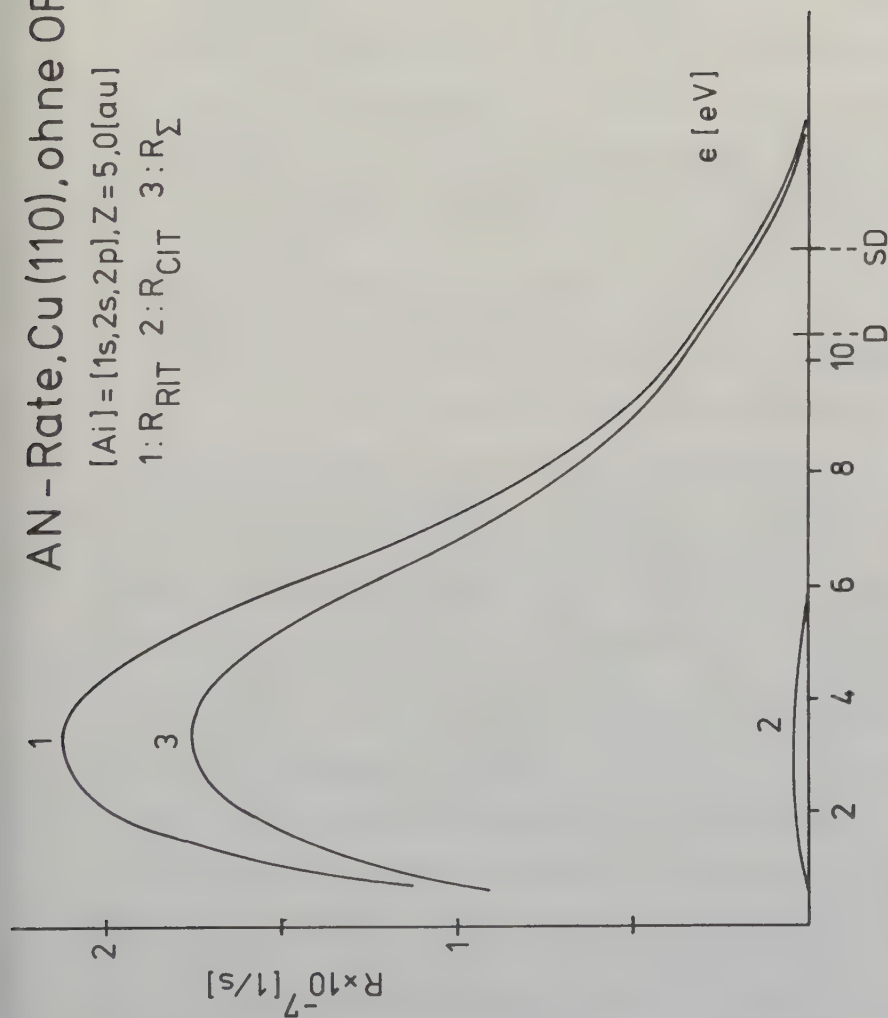


F 3.38 Ableitung der Energieverteilung F 3.37

AN - Rate, Cu (110), ohne OFZ

[Ai] = [1s, 2s, 2p], Z = 5,0 [au]

1: R_{RIT} 2: R_{CIT} 3: R_Σ



F 3.39 Spektrale Verteilung der Gesamtrate und der Teilraten. Abstand Z = 5,0 au.

Auf dem Adteilchen wird ein erweiterter Basissatz verwendet.

die Basisfunktion eine Austrittsfunktion besitzen, die im interessierenden Bereich (ca. 10 eV) ein Maximum besitzt. Dazu muß die Basis in ihrer räumlichen Ausdehnung zwischen der 2s- und der 1s-Funktion liegen. Zum anderen muß die Funktion einen d-Band-Überlapp besitzen, der nennenswert gegenüber dem entsprechenden s-Band-Überlapp ins Gewicht fällt. Daher wird als zusätzliche Basisfunktion ein $2p_z$ -Orbital mit Slater-Exponent 1,0 gewählt. Die zugehörige (winkelintegrierte) Austrittsfunktion ist in Abbildung F3.27 dargestellt und weist ein flaches Maximum bei ca. 7 eV auf. Die spektrale Verteilung des Basisüberlapps mit den Metallfunktionen ist in Abbildung F3.33 gezeigt. Die Rumpfenenergie und die Repulsionsintegrale des 2p-Zustands sind in der Tabelle T3.15 angeführt.

Das resultierende Spektrum ist für die Abstände $Z = 1, 2, 3, 4$ und 5 au relativ zur Sommerfeldkante berechnet worden. In den Abbildungen F3.36 bis F3.39 werden die Spektren und eine Ableitung für drei repräsentative Abstände ($1, 3$ und 5 au) gezeigt. Die Spektren werden mit Gaußfunktionen der Halbwertsbreite $2,78$ eV gefaltet. In der Tabelle T3.16 sind die geschätzten Emissionseinsätze des Fermi-niveaus als Funktion des Abstands angeführt.

Tabelle T3.15 Parameterisierung der 2p-Funktion [eV]

$$E_{2p} = -16,0; \quad (1s1s|2p2p) = 15,0;$$

$$(2s2s|2p2p) = 6,0; \quad (2p2p|2p2p) = 10,0$$

(alle Austauschintegrale werden vernachlässigt)

Tabelle T3.16 Emissionseinsätze $\epsilon_{\max}$ [eV] am Ferminiveau
als Funktion des Abstands Z [au] relativ zur Sommerfeldkante.

Z	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$\epsilon_{\max}$	9,9	12,5	13,8	14,4	14,6

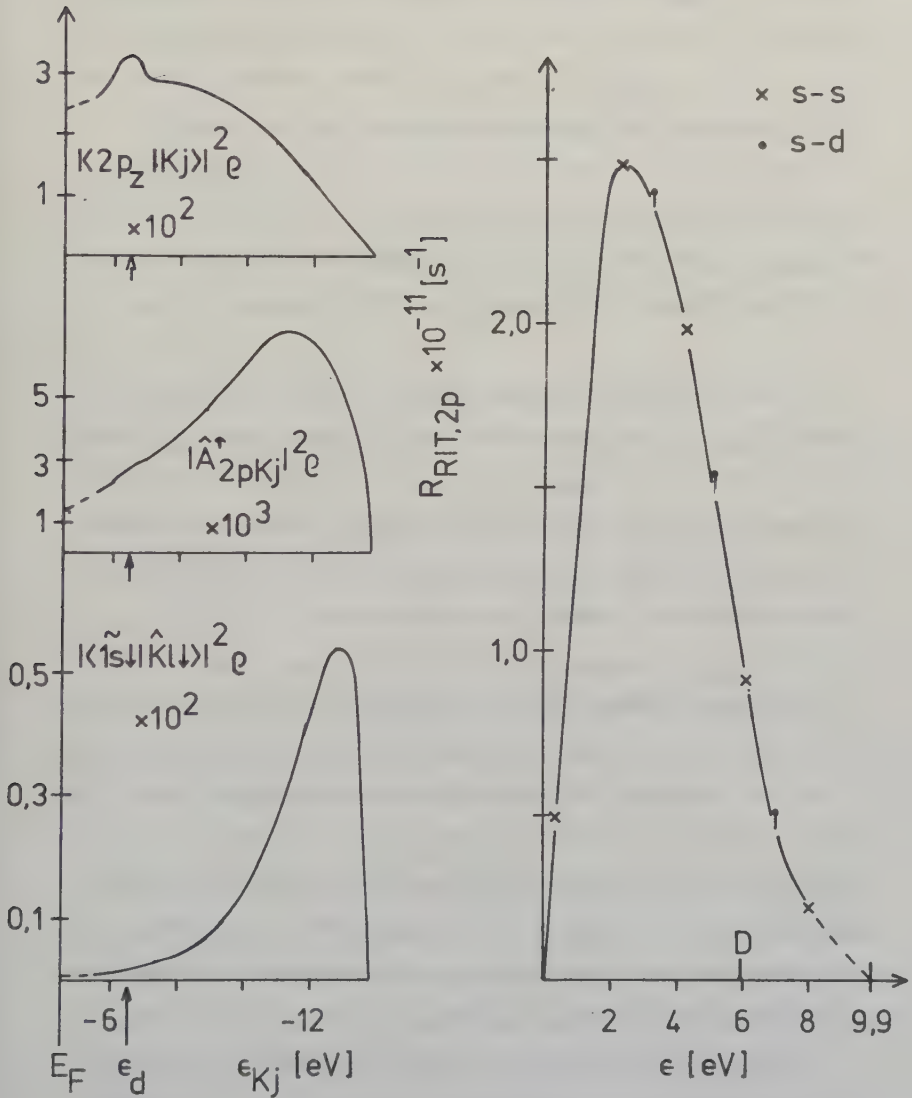
Um mit dem experimentellen Spektrum zu vergleichen, sollte man also das Spektrum des Abstands $Z = 3$ au (entspricht 4,608 au zu ersten Atomlage) heranziehen. Allen Spektren ist ein niederenergetisches Hauptmaximum gemeinsam, das zu hohen Energien hin kontinuierlich abfällt. Weitere Strukturen, vor allem ein zweites Maximum bei ca. 8 eV, sind nicht zu erkennen. Die Ableitungen der Spektren großen Abstands zeigen bei hohen Energien (für $Z = 3$ au ist diese ungefähr 11 eV) eine flache, kaum ausgeprägte Schulter. Diese kann auf den Einsatz der Emission zurückgeführt werden, bei dem ein d-Elektron ionisiert wird und ein Elektron des s-Bands auf das Helium übergeht. (Der umgekehrte Prozess ist auf Grund des vernachlässigbaren d-Anteils im Überlapp-

integral $\langle 1\tilde{s} | \hat{K}1 \rangle$ vernachlässigbar.) Insgesamt wird also die spektrale Verteilung der Übergangsraten durch die Einführung des $2p_z$ -Orbitals nicht in entscheidendem Maße verändert.

Im folgenden konzentrieren wir uns auf die Energieverteilung bei 1 au, um mit der vorangehenden Rechnung ohne $2p$ -Zustand vergleichen zu können. Auf Grund der identischen Überlapps der $1s$ - und $2s$ -Basis mit dem Metall sind die Verteilungen der Koeffizienten $\hat{A}_{1sKj}^\uparrow$ und $\hat{A}_{2sKj}^\uparrow$ im wesentlichen unverändert. In Abbildung F3.40 ist das Quadrat der $2p$ -Einmischung in die Metallzustände des Anfangszustands gegen deren Einteilchenenergie angetragen. Die Verteilung ähnelt der entsprechenden Größe der $2s$ -Basis. Es tritt wieder eine niederenergetische Resonanz auf. Die Nullstelle der Einmischung -nach Gleichung 3.72 zu +0,52 eV errechenbar- liegt für das $2p$ bei deutlich höheren Energien. Daher ist der Abfall der (quadratischen) Einmischung für das $2p$ -Orbital geringer. Wenn man das Maximum des Kurvenverlaufs gegen den Wert am Fermi-niveau ins Verhältnis setzt, ergibt sich für das $2s$ ein Wert von 12:1, für das $2p$ jedoch ungefähr 4:1. Der Einfluß des d -Bands (bei -6,5 eV) ist wiederum äußerst gering.

In die Näherungsformel 3.64 für die $2p$ -Teilrate tritt neben dem Koeffizienten $\hat{A}_{2pKj}^\uparrow$ und der Austrittsfunktion noch das Überlappintegral $\langle 1\tilde{s} | \hat{K}1 \rangle$ auf. Dessen Quadrat ist in Figur F3.40 gegen die Energie der Metallzustände

Cu (110), ohne OFZ, $2p_z$ -Beiträge, $Z = 3a_u$



F 3.40 Einfluß des zusätzlich eingeführten $2p_z$ -Orbitals auf die Faltungsnäherung. Erleuterung siehe Text.

angetragen. Wenn wir mit der entsprechenden Funktion ohne 2p-Basis vergleichen (F3.34), ergeben sich zwei Veränderungen. Zum einen besitzt die Verteilung nun ein noch ausgeprägteres Maximum bei niedriger Energie. Das Verhältnis des maximalen Werts zum Betrag am Fermi-niveau steigt von 28:1 auf 65:1 an. Zum anderen ist der absolute Betrag des Maximums um zwei Zehnerpotenzen gestiegen. Durch das 2p-Orbital wird die Flexibilität der Basis im Überlappbereich erhöht, und die Relaxation der Metallzustände nimmt stark zu.

Für den 2p-Anteil an der Relaxation ist die 2p-Einmischung $\hat{A}_{2pKj}^{\downarrow}$ in die Metallzustände im Anfangszustand wesentlich. Diese unterscheidet sich kaum von der oben diskutierten Verteilung des entsprechenden Koeffizienten der anderen Spinrichtung. Damit sind sowohl der 2s- wie auch der 2p-Anteil der Relaxation bei kleinen Energien maximal.

Insgesamt sind, bis auf die Austrittsfunktion, die wesentlichen Verteilungen von 2s- und 2p-Basis vergleichbar. In der Abbildung F3.40 ist abschließend die 2p-Teilrate gegen die kinetische Energie angetragen. Der Einfluß der Austrittsfunktion reicht nicht aus, um einen vom 2s-Anteil qualitativ unterschiedlichen Kurvenverlauf zu erhalten. Der Anteil reiner d-Band-Emission ist im Rahmen der Zeichengenauigkeit gleich null. Der gemischte Anteil (s-d) ist im Vergleich zu Übergängen von zwei Elektronen des s-Bands vernachlässigbar. Die s-d-Anteile sind lediglich als senk-

rechte Striche auf dem dominierenden s-s-Anteil angedeutet; ein Kurvenzug über die Summe beider Anteile würde mit dem s-s-Anteil zusammenfallen.

Abschließend können wir einige weitere Schlußfolgerungen ziehen:

--Die Einführung des 2p-Orbitals steigert die integralen Gesamtraten wesentlich.

--Auf Grund der erhöhten Bindungsenergie des Ions werden bei fest vorgegebenen Abstand die Energieverteilungen schmaler.

--Der Einfluß des d-Bands auf das Auger-Neutralisationspektrum bleibt sehr gering. Übergänge, bei denen zwei d-Elektronen übergehen, können nicht beobachtet werden. Eventuell ist der hochenergetische Emissionseinsatz der gemischten Übergänge mit sehr geringer Intensität (Ableitung) beobachtbar. Hierbei wird das d-Elektron spektroskopiert, während das Elektron des s-Bands auf das Helium übergeht.

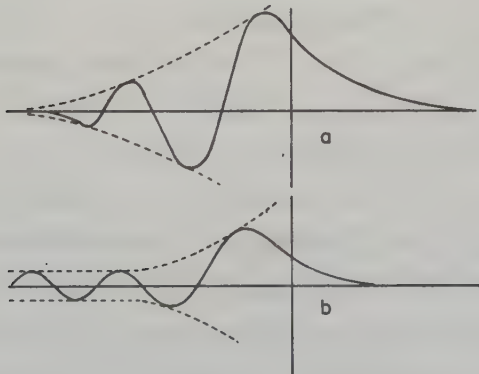
--Der Auger-Übergang wird durch die Relaxation der Metallzustände verursacht. Wesentlich ist hierbei die Veränderung des diffusen, langreichweitigen Teils der Metallzustände. Stark kontrahierte Metallzustände (wie z.B. d-Funktionen) sind einem zu starken lokalen Potential der Atomrümpfe ausgesetzt, um wirkungsvoll auf dem Helium relaxieren zu

können.

--Eine Erklärung des experimentellen Ergebnisses ist nicht möglich. Insbesondere fehlt in den theoretischen Energieverteilungen die Hauptemission bei ca. 8 eV.

3.5.6 Rechnungen mit Oberflächenzustand

Oberflächenzustände (OFZ) sind sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell nachgewiesen worden (siehe z.B. /58/). Man versteht unter Oberflächenzuständen Metallniveaus, die sich energetisch in einer Bandlücke befinden und an der Oberfläche lokalisiert sind. Grob qualitativ kann man sich darunter eine Wellenfunktion vorstellen, die parallel zur Oberfläche delokalisiert ist und damit in zwei Dimensionen der Blochbedingung genügt. Senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) fällt sie in den Außenraum exponentiell ab, während sie im Innenraum einen oszillierenden Teil besitzt, dessen Amplitude jedoch ungefähr exponentiell ins Volumen hinein abfällt (siehe Abbildung F3.41).



F 3.41 Schematische Darstellung eines Oberflächenzustands (a) und einer Oberflächenresonanz (b).

Neben Oberflächenzuständen werden auch sogenannte Oberflächenresonanzen diskutiert. Diese können durch Metallfunktionen beschrieben werden, die neben einem delokalisierten Volumenanteil eine ausgeprägte an der Oberfläche lokalisierte Komponente besitzen. Durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) ist es möglich, Oberflächenzustände direkt experimentell zu bestimmen. Für die uns hier interessierende Kupfer-(110)-Oberfläche wurde ein Oberflächenzustand mit Bindungsenergie (relativ Fermi-niveau) von ca. 0,4 eV gefunden /59/. Theoretische Untersuchungen von Kupfer-Oberflächen beschränken sich in der Regel auf die Berechnung mehrlagiger Schichtsysteme (slab calculation). Dempsey und Kleinman /60/ paßten eine Extend-Hückel Rechnung an eine theoretische Volumenzustandsdichte an und ermittelten für die Kupfer-(110)-Oberfläche vierzehn Oberflächenzustände. Die meisten davon besitzen Bindungsenergien relativ zum Vakuumniveau zwischen -7 und -8 eV; ein Oberflächenzustand wird jedoch bei einer Energie von -4,9 eV gefunden. Selbstkonsistente Rechnungen liegen für die (100)-Fläche /25,61/ und die (111)-Orientierung vor /26/, wobei jedoch in beiden Fällen auf eine Veröffentlichung der Wellenfunktionen verzichtet wurde. Appelbaum und Haman /26/ fanden für die (111)-Fläche zwei Oberflächenzustände bei Energien von -5,5 bzw. -7,9 eV. Der höherenergetische Zustand (-5,5 eV) hat dabei vornehmlich p-Charakter, während sich der niederenergetische aus p- und d-Orbitalen zusammensetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird ein grobqualitatives Modell für den Oberflächenzustand eingeführt. Dazu werden die Kupfer-4p-Orbitale der ersten zwei Atomlagen in einen entarteten Band zusammengefaßt. Die Einteilchenenergie wurde wahlweise bei -5,5 und -6,5 eV festgelegt. Die p-Orbitale erhielten einen Slater-Exponenten von 1,555 und entsprechen damit den von Clementi /34/ angegebenen Exponenten für Gallium. (Gallium besitzt als erstes nachfolgende Atom ein besetztes 4p-Orbital.)

In den Abbildungen F3.42 bis F3.44 sind die theoretischen Neutralisationsspektren für die Abstände drei, vier und fünf atomare Einheiten gezeigt. Alle Spektren sind mit Gaußfunktionen der Halbwertsbreite von 2,78 eV gefaltet. Der Oberflächenzustand besitzt eine Energie von -6,5 eV. Die Emissionseinsätze am Fermi-niveau $\epsilon_{\max}$ sind in der Tabelle T3.17, zusammen mit der Energie ϵ_{OFZ} des Hauptmaximums, für die obigen Abstände angegeben.

Tabelle T3.17 Abhängigkeit der maximalen kinetischen Energie $\epsilon_{\max}$ [eV] und der Energie ϵ_{OFZ} [eV] des Hauptmaximums vom Abstand Z [au].

Z	3	4	5
$\epsilon_{\max}$	10,33	12,92	14,12
ϵ_{OFZ}	6,4	8,8	10,1

AN-Rate, Cu (110)

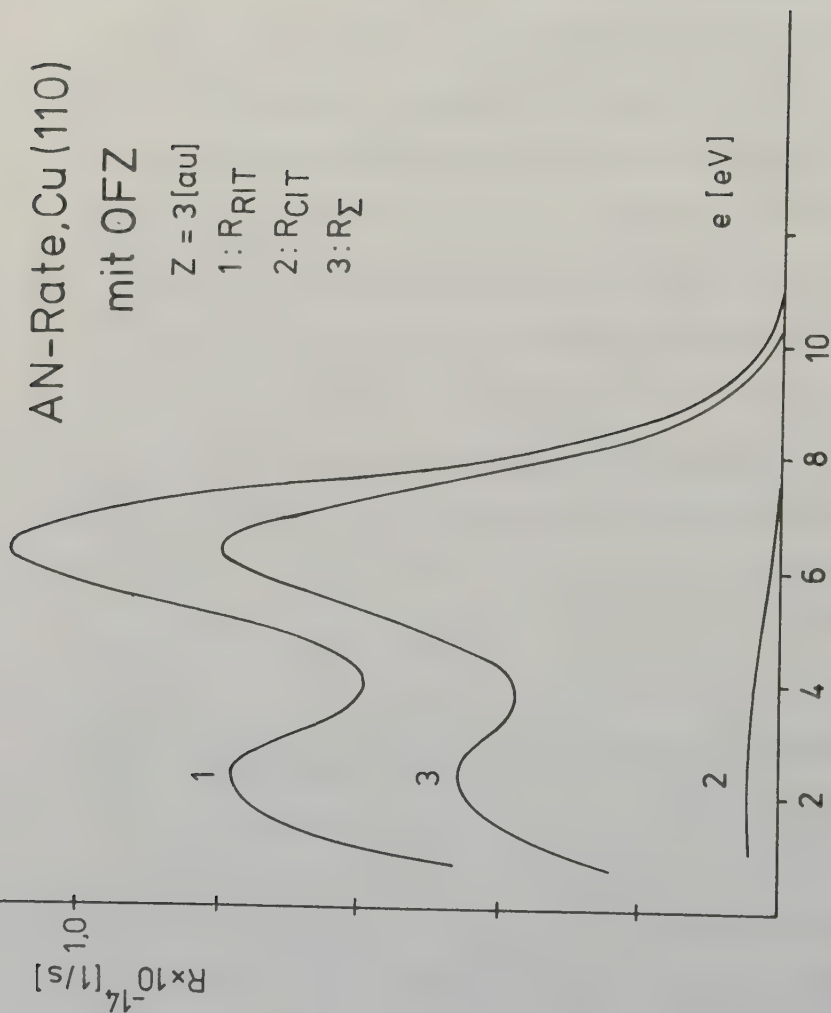
mit OFZ

$Z = 3 \text{ [au]}$

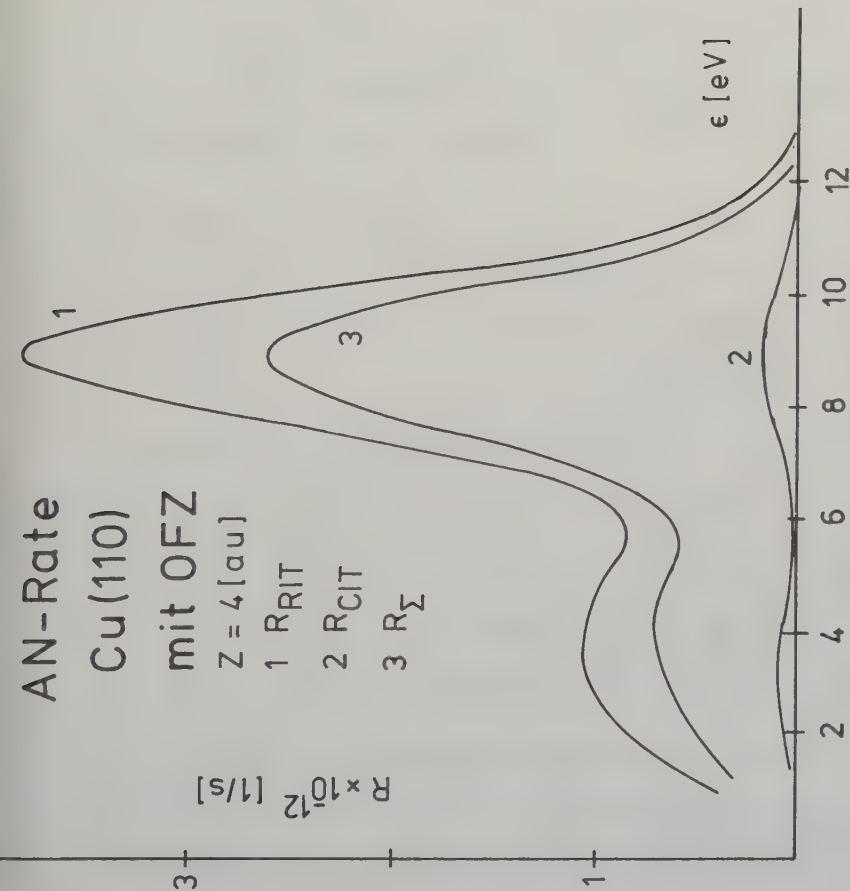
1: R_{RIT}

2: R_{CIT}

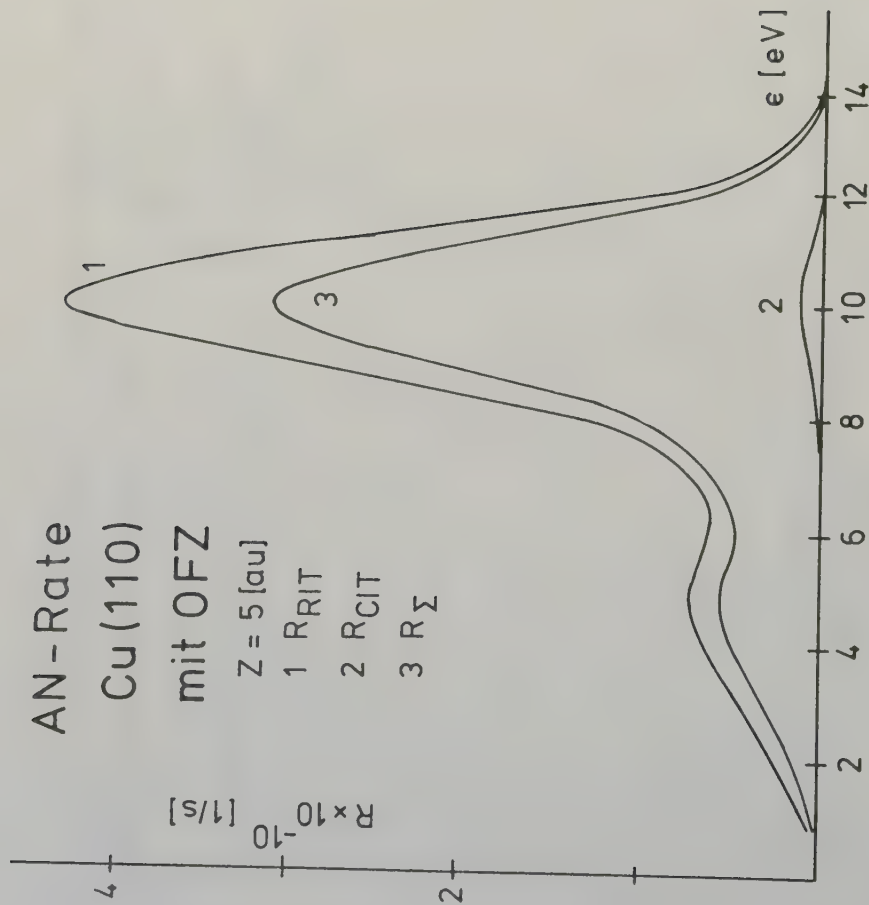
3: R_{Σ}



F 3.42 Spektrale Verteilung der AN-Rate und der Teilraten. Mit Modell eines Oberflächenzustands und einer erweiterten Basis auf dem Adteilchen. Abstand $Z = 3,0 \text{ au}$.



F 3.43 Spektrale Verteilung der AN-Rate und der Teilraten. Mit Modell eines Oberflächenzustands und einer erweiterten Basis auf dem Adteilchen. Abstand $Z = 4,0 \text{ au}$.



F 3.44 Spektrale Verteilung der AN-Rate und der Teilraten. Mit Modell eines Oberflächenzustands und einer erweiterten Basis auf dem Adteilchen. Abstand $Z = 5,0$ au.

Wenn wir mit den experimentellen Ergebnissen des Kapitels 3.5.3 vergleichen, ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

--Aus dem energetischen Abstand $\epsilon_{\max} - \epsilon_{\text{OFZ}}$ des Hauptmaximums zum Einsatz der Emission am Fermi-niveau ergibt sich eine Bindungsenergie des Oberflächenzustands von mindestens -6,5 eV. Dies bedeutet, daß sich der Zustand energetisch knapp über dem d-Band befindet.

--Im experimentellen Spektrum ist zusätzlich noch eine Schulter bei ca. 12 eV kinetischer Energie zu beobachten. Diese kann analog als weiterer Oberflächenzustand mit Bindungsenergie von ca. -5,25 eV interpretiert werden.

--Aus dem Vergleich der energetischen Breiten $\epsilon_{\max}$ der Spektren ergibt sich ein wahrscheinlicher Übergangsabstand von ca. 4,5 au. Aus den kinetischen Energien ϵ_{OFZ} des Hauptmaximums wird andererseits ein mittlerer Übergangsabstand von 3,6 au nahegelegt. Eine genaue Klärung dieser Frage kann jedoch nur unter Einbeziehung der Kernbewegung erfolgen.

--Die Emission im niederenergetischen Bereich zwischen null und fünf Elektronenvolt trägt wesentlich zur Gesamtintensität bei. Die Austrittsfunktion $\rho_{2s}(\epsilon)$ (Figur F3. 27) besitzt in dem Energiebereich ein ausgeprägtes Maximum. Daher wäre zu erwarten, daß beispielsweise Dreielektronen-

prozesse (bei denen zwei niederenergetische Elektronen freigesetzt werden) relativ effektiv sein könnten.

--Alle hochenergetischen Signale können nur durch elektronische Strukturen hervorgerufen werden, die einen delokalisierten, diffusen Charakter besitzen. Zustände (beispielsweise das d-Band), die durch kontrahierte Funktionen beschrieben werden, tragen im wesentlichen nicht zum Spektrum bei.

Sowohl aus dem Experiment wie auch aus einfachen theoretischen Modellen zur Chemisorption /62/ ist bekannt, daß sich Oberflächenzustände bei adsorbatbedeckten Metalloberflächen nicht ausbilden. Wir erwarten folglich, daß das Neutralisationsspektrum der sauerstoffbedeckten Kupferoberfläche keine Emission aus dem Oberflächenzustand mehr enthalten sollte.

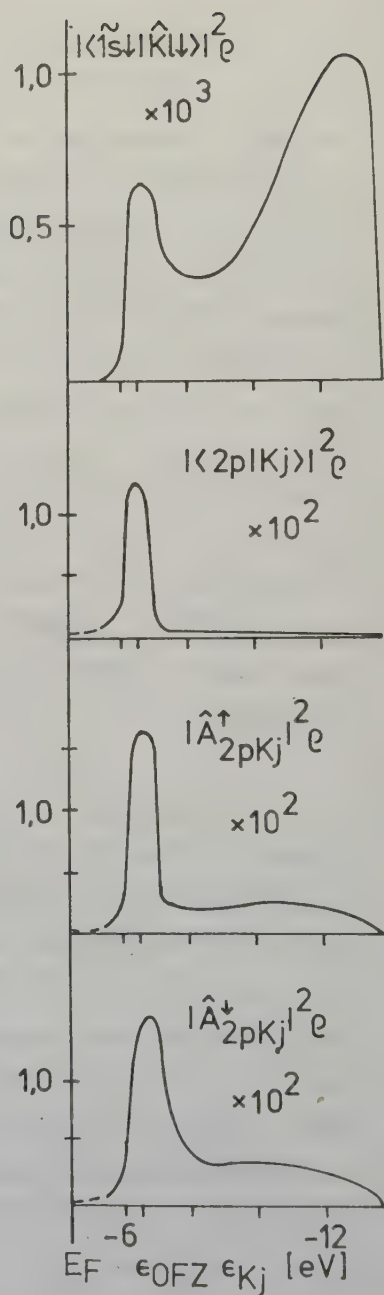
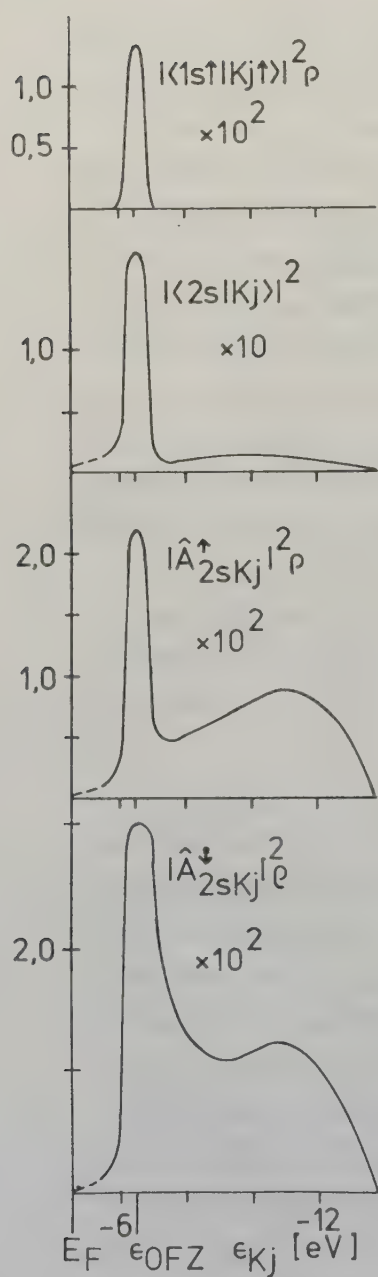
Dies wird durch die experimentellen Resultate bestätigt. Durch Sauerstoffadsorption wird eine drastische Veränderung des AN-Spektrums erhalten. So ist das ehemalige Hauptmaximum bei 8 eV kinetischer Energie nur noch als Schulter in Spektrum zu erkennen.

Abschließend soll noch eine Diskussion der relaxationsinduzierten Teilraten erfolgen, wobei wir einen Abstand von drei atomaren Einheiten wählen.

Nach Gleichung 3.64 geht in die Basis-Teilrate (neben der Austrittsfunktion) der Koeffizient $\hat{A}_{AiKj}^{\uparrow}$ des betrachteten Basisorbitals $|Ai^{\uparrow}\rangle$ in die zu entleerende Metallfunktion $|\hat{K}j^{\uparrow}\rangle$ des Anfangszustands ein, und der Überlapp $\langle \tilde{1s}^{\downarrow} | \hat{K}l^{\downarrow} \rangle$ der $1s^{\downarrow}$ -Eigenfunktion des Endzustands mit einer weiteren Metallfunktion $|\hat{K}l^{\downarrow}\rangle$. Dieser Überlapp wird seinerseits bestimmt durch die Einmischung der $2s$ - bzw. der $2p$ -Basis in der Metallfunktion des Anfangszustands. Im Endzustand besitzen die Metallfunktionen auf Grund des stark abgeschirmten Heliumpotentials eine vernachlässigbar kleine Einmischung. Diese Relaxation bedingt den Überlapp $\langle \tilde{1s}^{\downarrow} | \hat{K}l^{\downarrow} \rangle$. Folglich sind wir an den spektralen Verteilungen der Koeffiziente $\hat{A}_{AiKj}^{\uparrow}$ und $\hat{A}_{AiKl}^{\downarrow}$ der lokalen Funktionen (des Adteilchens) in den Metallfunktionen (des Anfangszustands) interessiert.

In der Abbildung F3.45 sind deren Betragsquadrate, zusammen mit den entsprechenden Verteilungen der Basisüberlapps und des Integrals $\langle \tilde{1s}^{\downarrow} | \hat{K}l^{\downarrow} \rangle$ gezeigt. Der qualitative Verlauf der Verteilungen ist dabei von der Spinorientierung nicht stark abhängig. Alle Verteilungen werden dominiert vom Beitrag des Oberflächenzustands. Dessen Basis-Überlapp mit allen lokalen Funktionen ist so groß, daß auch in den Koeffizientenverteilungen dieses Maximum erhalten bleibt. Der s -Band Untergrund dagegen besitzt in den Koeffizientenverteilungen der $2p$ - und vor allem der $2s$ -Basis wiederum

Cu (110) mit OFZ



F 3.45 Einfluß des Oberflächenzustands auf die Faltungsnäherung.

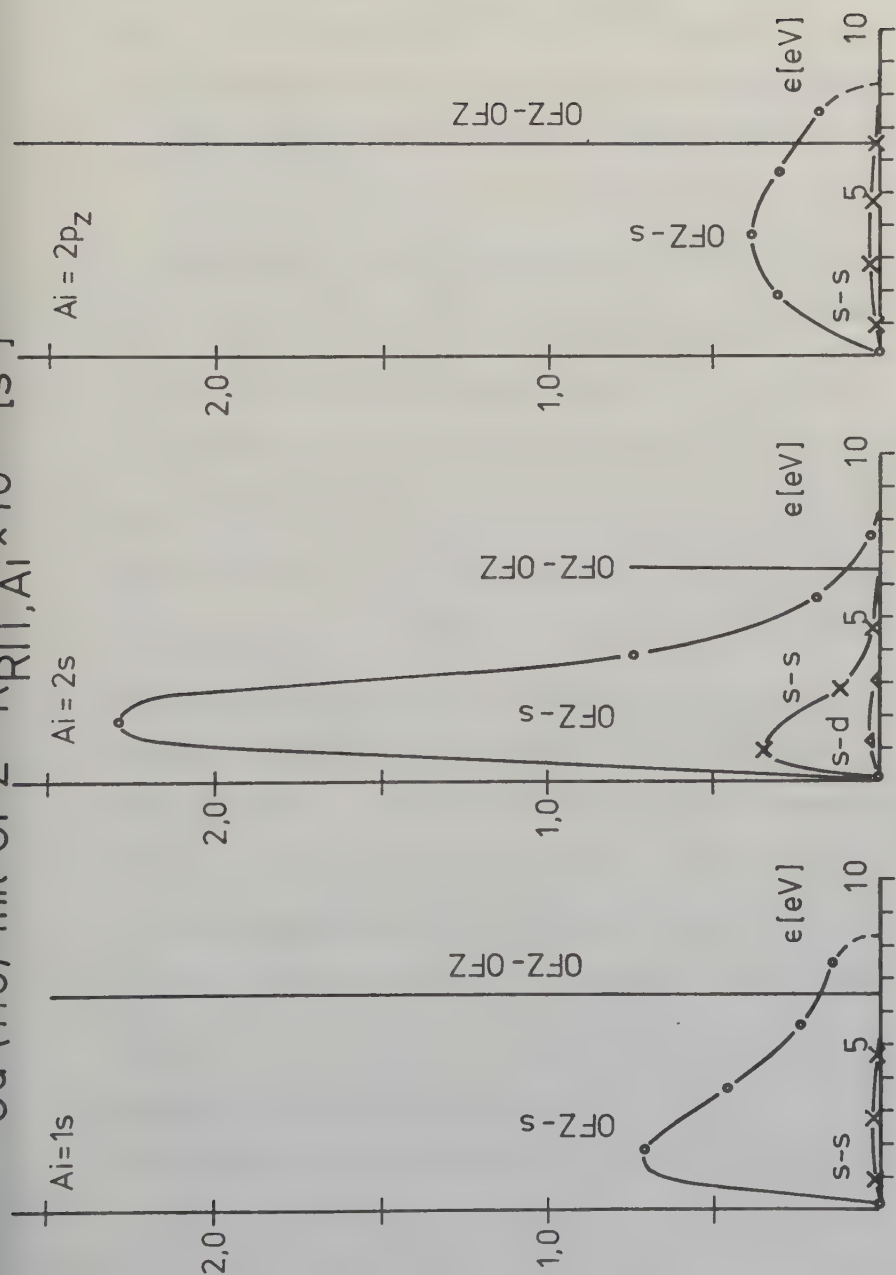
Erleuterung siehe Text.

eine ausgeprägte Resonanz bei tiefen Energien. Diese tritt gegenüber dem Einfluß des Oberflächenzustands in den Hintergrund.

Als einzige Verteilung besitzt $|\langle \tilde{1s\downarrow} | \hat{K} | 1\downarrow \rangle|^2$ ein qualitativ abweichendes Verhalten. Die Metallfunktionen des unteren Teils des s-Bands relaxieren stark und haben damit einen großen Überlapp mit der $\tilde{1s\downarrow}$ -Funktion des Endzustands. Das kann durch den Einfluß des Oberflächenzustands auf diese Metallfunktionen erklärt werden. Im Anfangszustand besitzen sie relativ große Einmischungen des Oberflächenzustands, im Endzustand sind sie ungefähr durch ihre Basisfunktionen beschreibbar. Auf Grund des attraktiven Potentials des Heliums im Anfangszustand verändern sich die Potentialverhältnisse an der Oberfläche so stark, daß der Oberflächenzustand energetisch verbreitert wird und als weniger stark ausgeprägtes Maximum in den spektralen Verteilungen auftritt. Für Chemisorptionsabstände (diese sind kleiner als die hier diskutierten) erwarten wir, daß der Oberflächenzustand als solcher nicht mehr in den Verteilungen erkennbar ist. Im Endzustand sind die Einflüsse des Heliums auf das Metall wesentlich geringer. Für relativ große Abstände liegt dann das Metall in seiner ungestörten elektronischen Struktur vor. Die Wechselwirkung zwischen dem Oberflächenzustand und den Funktionen des s-Bands erfolgt durch das lokale Potential des Heliums und wird folglich vorrangig durch die Einmischung der 2s- und 2p-Basisorbitale beschrieben. Da diese resonant mit

Metallfunktionen kleiner Energie wechselwirken, erhalten wir für den relaxationsbedingten Überlapp $\langle \hat{1}\tilde{s}\downarrow | \hat{K}1\downarrow \rangle$ ebenfalls ein niederenergetisches Maximum.

Die Teilrate des Basisorbitals $|A_i\uparrow\rangle$ ist nun näherungsweise durch Faltung der Verteilungen von $|\hat{A}_{AiKj}^\uparrow|^2$ und $|\langle \hat{1}\tilde{s}\downarrow | \hat{K}1\downarrow \rangle|^2$ gegeben. Diese wird anschließend mit dem Quadrat von Austrittsfunktion und Energiefaktor multipliziert. Man kann die Teilraten aufschlüsseln in Übergänge a-b, wobei ein Elektron aus dem Band a und ein weiteres des Bands b übergehen. Denkbar sind die Kombinationen s-s, s-d, s-OFZ, d-d, d-OFZ und OFZ-OFZ, wobei s und d das s- bzw. d-Band und OFZ den Oberflächenzustand darstellen soll. In der Abbildung F3.46 sind diese Beiträge zu den Teilraten gegen die kinetische Energie ε angetragen. Auf eine Faltung wurde verzichtet. Alle nicht gezeichneten Beiträge a-b sind im Rahmen der Zeichengenauigkeit gleich null. In allen Teilraten (und damit auch in der Gesamtrate) dominieren Übergänge von Typ s-OFZ und OFZ-OFZ. Die 1s- und 2p-Teilraten sind vergleichbar. Beide tragen in erster Linie zum Übergang OFZ-OFZ bei und bewirken damit das hochenergetische Maximum. Bei der 2s-Teilrate dagegen dominiert auf Grund der Austrittsfunktion der niederenergetische Anteil.



F 3.46 Aufschlüsselung der spektralen Verteilungen der Teilraten (mit Oberflächenzustand, OFZ) nach Übergangstypen a-b. Dabei gehen Elektronen aus den Bändern a und b ($a, b = s, d, \text{OFZ}$) über.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Wenn metastabile Heliumatome bzw. positive Heliumionen auf eine Metalloberfläche treffen, erfolgt ein Auger-Prozess, bei dem das Edelgasatom in den Grundzustand übergeht, und ein Elektron emittiert wird. Der Auger-Übergang wird im ersten Fall als Auger-Abregung (AD) oder Penning-Prozess, im zweiten Fall als Auger-Neutralisation (AN) bezeichnet.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Übergangsraten beider Auger-Prozesse in Abhängigkeit des Abstands R des Heliumatoms von der Oberfläche zu berechnen. Der Informationsgehalt und die physikalische Interpretierbarkeit der spektralen Verteilung der emittierten Elektronen sollte theoretisch untersucht werden.

Um eine konsistente Theorie zu erhalten, werden im ersten Schritt die Potentialkurven und die (Vielteilchen-) Wellenfunktionen des metastabilen Anfangs- sowie aller Endzustände berechnet. Dies geschieht im Rahmen eines Chemisorptionsmodells, bei dem lediglich asymptotische Größen angepasst werden, während die Wechselwirkung parameterfrei behandelt wird. Das Modell ist in der Lage, sowohl lokale Phänomene auf dem Adeteilchen zu beschreiben, als auch Einflüsse zu berücksichtigen, die sich aus dem räumlich ausgedehnten Charakter der Metalloberfläche ergeben (Bildkraft, Dipolpotential). Alle Potentialkurven und Wellenfunktionen

werden in einem Δ SCF-Verfahren ermittelt. Relaxationsphänomene sind somit im Rahmen der UHF-Lösung berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen, daß der Modell-Hamiltonoperator den stark wechselwirkenden Anfangszustand und den inerten Endzustand gleich gut erfaßt.

Zur Berechnung der Übergangsrate ist zusätzlich die Formulierung eines Auger-Übergangsoperators notwendig. Der Übergang kann zum einen durch die korrelierte Bewegung der Elektronen erfolgen (korrelationsinduzierter Übergang CIT). Das Einteilchenpotential der Atomrümpfe ist jedoch ebenfalls in der Lage Auger-Übergänge zu bewirken, wenn die Endzustandsfunktion gegenüber dem Anfangszustand relaxiert (relaxationsbedingte Rate RIT). Der Übergangsoperator wird, soweit wie möglich, zwingend aus dem Chemisorptionsmodell abgeleitet. Der relaxationsbedingte Anteil ist dadurch eindeutig festgelegt. Der korrelationsbedingte Anteil wird durch Matrixelemente ausgedrückt, die im Chemisorptionsmodell wohl definiert sind.

Die entwickelten Computerprogramme berechnen, ausgehend von den Wellenfunktionen und den Gesamtenergien, die kinetischen Energieverteilungen direkt. Dabei wird die Basiswahl sehr flexibel gehandhabt; es kann also der Einfluß eines veränderten bzw. vergrößerten Satzes von Basiswellenfunktionen auf die Ergebnisse studiert werden.

Im Rahmen einfacher Modellrechnungen werden zunächst die physikalischen Einflüsse diskutiert, welche die Übergänge herbeiführen. Bei Ausbildung der Chemisorptionsbindung ordnen sich die Elektronen so an, daß ihre gegenseitige Repulsion abnimmt. Dies führt zu einer Verringerung der elektronischen Ladungsdichte im Überlappbereich. Übergänge CIT, die auf der repulsiven Wechselwirkung der Elektronen beruhen, tragen daher nur unwesentlich zur Rate bei.

Der Auger-Übergang wird hauptsächlich durch die Veränderung der Potentialverhältnisse auf dem Helium herbeigeführt und kommt damit durch Relaxation zustande. Im Anfangszustand sind die Metallelektronen einem attraktiven Potential auf dem Helium ausgesetzt und expandieren in den Außenraum. Andererseits wird das Heliumpotential im Endzustand effektiv durch die voll besetzte $1s$ -Schale abgeschirmt. Diese Veränderung des lokalen Potentials ist verantwortlich für den Auger-Übergang.

Das Auger-Abregungs- (oder Penning-)Spektrum wird exemplarisch für das Modellsystem Caesium/Helium studiert. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen wird bestimmt durch das Streuverhalten der Metallelektronen an dem Heliumpotential des Anfangszustands. Da lediglich ein Metallelektron in den Prozess verwickelt ist, gibt die spektrale Verteilung ein direktes Abbild dieser energie-

abhängigen Streuung. Ihre Form ist vom Abstand des Heliums von der Oberfläche abhängig.

Die theoretische Energieverteilung am klassischen Umkehrpunkt korreliert gut mit den experimentellen Abregungsspektren. Bei diesem Abstand tritt ein Minimum in der kinetischen Energieverteilung auf, das in der ungestörten, lokalen Zustandsdichte nicht vorhanden ist. Das Penning-spektrum liefert also vielmehr einen Einblick in die He^* /Metall-Chemisorptionsbindung.

Die Auger-Neutralisation wird am Beispiel des Systems Kupfer(110)/Helium detailliert untersucht. Hierbei wird derselbe Hamilton- und Übergangsoperator (und tatsächlich auch dieselben Computerprogramme) wie für den Penningprozess verwendet. Der einzige Unterschied besteht in der asymptotischen Besetzung der Orbitale. Es sind dies die (nach Wissen des Autors) ersten Rechnungen zur Ionen-Neutralisations-spektroskopie (INS), die die sogenannten "Matrizelementeffekte" einschließen.

Man findet wiederum eine Dominanz der relaxationsinduzierten Rate. Da beim AN-Prozess zwei Metallelektronen übergehen, ist die Interpretation des Spektrums schwieriger. Delokalisierte Oberflächenzustände beeinflussen die kinetische Energieverteilung sehr stark, während die kontrahierten d-Zustände nur einen unwesentlichen Beitrag liefern.

Die Emission niederenergetischer Elektronen ist begünstigt.

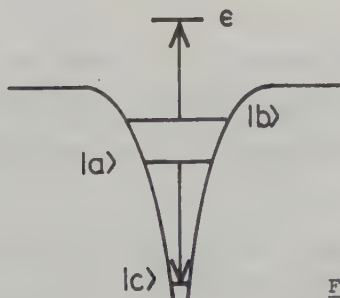
Faltungsnäherungen können nur in Ausnahmefällen eine vernünftige Beschreibung der AN-Spektren liefern. Qualitative Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Spektren an der Cu(110)-Oberflächen kann durch Einführung eines Oberflächenzustands erreicht werden, der experimentell bereits mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoemission nachgewiesen wurde.

ANHANG: LITERATURÜBERSICHT

A1 Auger-Prozesse

A1.1 Atome

Positiv geladene Ionen mit einem energetisch tiefliegenden ionisierten Niveau $|c\rangle$ können sich durch einen strahlungslosen Übergang (Auger-Übergang) stabilisieren, wobei ein Elektron aus einem höher liegenden Zustand $|a\rangle$ (bzw. $|b\rangle$) in den Zustand $|c\rangle$ übergeht und ein zweites Elektron aus einem weiteren Orbital $|b\rangle$ (bzw. $|a\rangle$) abgegeben wird (siehe Abbildung FA.1).



FA.1 Der Auger-Übergang ($a, b \rightarrow c, \epsilon$)

$|\epsilon\rangle$ beschreibt hierbei ein Elektron in dem Zustand einer ausfallenden (Coulomb-) Welle.

Die Übergänge werden charakterisiert durch die Angabe, der in dem Prozess beteiligten Elektronenschalen. So werden

z.B. Übergänge bei denen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ der Schale $n = 2$ und $|c\rangle$ der ersten Schale angehören als KLL-Übergänge bezeichnet.

Die erste theoretische Behandlung des Augereffekts erfolgte durch Burhop /63/. Die Auger-Übergangsrate ist dabei gegeben durch zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung, wobei als Störoperator die elektrostatische Wechselwirkung der beteiligten Elektronen angesetzt wird:

$$R = 2\pi |\langle f|V|i\rangle|^2 S_f \quad \text{----- (A.1)}$$

$|i\rangle$ soll die Mehrelektronenfunktion (d.h. Slaterdeterminante) des Anfangszustands mit einem unbesetzten Zustand (Loch) $|c\rangle$ und $|f\rangle$ den Endzustand mit zwei Löchern in $|a\rangle$ und $|b\rangle$ sowie dem ausfallenden Elektron $|\epsilon\rangle$ darstellen.

S_f ist die Zustandsdichte für das emittierte Elektron. In Gleichung (A.1) werden, wie im folgenden atomare Einheiten verwendet ($\hbar = 1$). Damit ergibt sich z.B. für den KLL-Übergang ($2p, 2s+1s, \epsilon$):

$$\langle f|V|i\rangle = (\epsilon 2p|1s2s) - (\epsilon 2s|1s2p) \quad \text{mit}$$

$$(ab|cd) = \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 a^*(\mathbf{x}_1) b(\mathbf{x}_1) \times \\ |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} c^*(\mathbf{x}_2) d(\mathbf{x}_2) \quad \text{----- (A.2),}$$

wobei beispielsweise $b(\mathbf{x}_1)$ das Elektron eins mit Orts-

und Spinkoordinate $\underline{x}_1$ im Orbital $|b\rangle$ beschreiben soll.
Abgesehen von relativistischen Rechnungen wurden alle Auger-Raten mit Hilfe analoger Matrixelemente berechnet, verbesserte Ansätze werden erst in jüngster Zeit diskutiert.

Die kinetische Energie ϵ des emittierten Augerelektrons ist gegeben durch die Differenz der Energien des Anfangszustands G_i und der zweifach positiv geladenen Ionen des Endzustands G_f :

$$\epsilon = G_i - G_f \quad \text{----- (A.3).}$$

Im Fall der KLL-Übergänge sind folgende Endzustandskonfigurationen denkbar:

$$\begin{aligned} 1s^2 2s^0 2p^6 \dots &= 2s^{-2}, \\ 1s^2 2s^1 2p^5 \dots &= 2s^{-1} 2p^{-1}, \\ 1s^2 2s^2 2p^4 \dots &= 2p^{-2}. \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der möglichen Endzustandsenergien G_f müssen nun diese Konfigurationen in spektroskopische Terme aufgespalten werden. (Hierbei wird im allgemeinen die Aufspaltung durch die teilweise besetzte Valenzschale vernachlässigt). Im Fall der LS-Kopplung ergeben sich sechs Terme, falls eine abgeschlossene Schale (d.h. ^1S) für das neutrale Atom vorliegt ($2s^{-2}$) ^1S , ($2s^{-1} 2p^{-1}$) ^1P , ($2s^{-1} 2p^{-1}$) ^3P , ($2p^{-2}$) ^1S , ($2p^{-2}$) ^1D , ($2p^{-2}$) ^3P .

Wenn man die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt, kann man die kinetische Energie ε durch Ionisationspotentiale und Zweielektronenintegrale ausdrücken. Dies sei am Beispiel des Berylliumatoms $Z = 4$ skizziert:

Im Hartree-Fock- (HF-) Bild ist der Anfangszustand durch eine besetzte $1s$ -Funktion (Index 1), zum Beispiel mit Spinrichtung $\uparrow$, und zwei besetzten $2s$ -Funktionen (Index 2) charakterisiert, während der Endzustand die Konfiguration $1s^2$ besitzt. Für die Gesamtenergien G_i und G_f gilt:

$$G_i = E_1 + 2E_2 + 2u_{12} - J_{12} + u_{22},$$

$$G_f = 2E_1 + u_{11}$$

----- (A.4)

wobei E_i die Rumpfergie $\langle i | V^2/2 - Z/r | i \rangle$, u_{ij} das Coulombintegral $(ii|jj)$ und J_{ij} das Austauschintegral $(ij|ji)$ darstellen soll. Die Ionisationspotentiale für den $1s$ - und $2s$ -Zustand im elektroneutralen Atom sind dann gegeben durch:

$$IP_1 = -(E_1 + u_{11} + 2u_{12} - J_{12}),$$

$$IP_2 = -(E_2 + u_{22} + 2u_{12} - J_{12})$$

----- (A.5).

Damit ergibt sich für die kinetische Energie ε :

$$\epsilon = IP_1 - 2IP_2 - u_{12}$$

----- (A.6).

Die Augerenergie ϵ ist also in diesem einfachen Bild gegeben durch die Differenz der beteiligten Ionisationspotentiale vermindert durch die Repulsion der beiden Lochzustände im Endzustand. Andererseits kann man (unter Vernachlässigung von Relaxationseffekten) ein zweites Ionisationspotential für die L-Schale definieren:

$$IP_2^+ = -(E_2 + 2u_{12} - J_{12}) = IP_2 + u_{12}$$

----- (A.7).

Für die kinetische Energie können wir dann schreiben:

$$\epsilon = IP_1 - IP_2 - IP_2^+$$

----- (A.8).

Dies entspricht formal dem exakten Ausdruck, allgemein formuliert für den Übergang $(a, b \rightarrow c, \epsilon)$.

Die Energie des Anfangszustands ist hierbei gegeben aus der Gesamtenergie des Grundzustands (G_0) nach:

$G_i = G_0 + IP_c$. Für die Endzustandsenergie gilt analog

$G_f = G_0 - IP_a - IP_b(a^{-1})$, und somit für die kinetische Energie ϵ :

$$\epsilon = IP_C - IP_a - IP_b(a^{-1}) \quad \text{----- (A.9).}$$

Wobei $IP_b(a^{-1})$ das Ionisationspotential des Zustands $|b\rangle$ ist, unter der Voraussetzung, daß der Zustand $|a\rangle$ vorher ionisiert wurde.

Man kann nun die Augerübergangsrate (z.B. für KLL-Übergänge) als Funktion der Kernladungszahl Z diskutieren. Dazu wird die Auger-Rate aller KLL-Übergänge (R) in Beziehung gesetzt zur Fluoreszenzrate F . Diese ist gegeben durch das Matrixelement des Dipoloperators $\mu = r$:

$$F = 4 \pi^3 (G_i - G_f)^3 |\langle f | \mu | i \rangle|^2 / C^3 \quad \text{----- (A.10).}$$

In diesem Fall ist der Endzustand gegeben durch ein einfach positives Ion mit einem Loch in der L-Schale. Aus den Raten der beiden Konkurrenzprozesse erhält man die Fluoreszenzausbeute W , die ihrerseits experimentell zugänglich ist:

$$W = F / (F + R) \quad \text{----- (A.11).}$$

Eine systematische Untersuchung der Fluoreszenzausbeute (bez. KLL-Übergänge) in Abhängigkeit von der Kernladungszahl wurde von Callan /64/ durchgeführt. Er bediente sich einer semiempirischen Methode, in dem er die Augerenergie ϵ aus experimentellen Ionisationspotentialen ermittelte.

Das zweite Ionisationspotential wurde aus dem entsprechenden ersten Ionisationspotential des nächsthöheren Atoms $Z+1$ bestimmt:

$$\epsilon = IP_K(Z) - IP_L(Z) - IP_L(Z+1)$$

----- (A.12).

Für die Wellenfunktionen des Matricelements (A.2) wurden wasserstoffähnliche Funktionen verwendet, die mit Hilfe geeigneter Abschirmungen an HF-Funktionen angepaßt wurden. Die theoretischen Fluoreszenzausbeuten waren systematisch zu groß, zeigten aber den qualitativ richtigen Verlauf.

Die Situation verbesserte sich, wenn anstelle der wasserstoffähnlichen Funktionen genauere Einelektronenfunktionen eingesetzt wurden. McGuire /65/ ging dabei von Herman-Skillman /66/ Rechnungen der einfach positiven Ionen aus, deren Zentralpotentiale $V(r)$ approximiert wurden durch einen Satz von Geradenstücken. Damit konnten analytische Ausdrücke für die Einelektronenfunktionen und die Matrixelemente von Gleichung (A.1) erhalten werden. Die Abweichungen zum Experiment betrugen bis zu 25% und auf Grund des approximierten Potentials wiesen die Fluoreszenzausbeuten eine gewisse Streuung auf.

Walters und Bhalla /67/ verzichteten auf diese Näherung

des Potentials. Sie berechneten im Hartree-Fock-Slater (HFS) Modell die Wellenfunktionen des Anfangszustands und verwendeten diese für die Matrixelemente. Die kinetischen Energien wurden nach Gleichung (A.12) ermittelt. Die damit erhaltenen Resultate für die Fluoreszenzausbeuten wiesen nicht die Streuung der Ergebnisse von McGuire auf. Systematische Abweichungen zu McGuires Resultaten führten, insbesondere bei großen Kernladungszahlen, zu kleineren Ausbeuten. Diese stimmen sowohl mit experimentellen Werten als auch mit relativistischen Berechnungen überein.

Systematische relativistische Rechnungen /68/ im Dirac-Hartree-Fock-Slater Formalismus (DHS) führten bezüglich der Fluoreszenzausbeuten lediglich zu geringen quantitativen Veränderungen (So betrug für $Z = 54$ die Abweichung 18%).

Während also die Fluoreszenzausbeuten mit relativ einfachen Modellen befriedigend erklärt werden konnten, war eine quantitativ befriedigende Berechnung der Energieverteilungen (Augerspektren) erheblich schwieriger. Folgende Einflüsse sind in der Literatur diskutiert worden:

a) Spin-Bahn Kopplung

Wenn man beispielsweise die KLL-Spektren im Schema der LS-Kopplung behandelt, ist die Zahl der Linien nur für leichte Elemente identisch mit den experimentellen

Befunden. So erhält man für die KLL-Übergänge tatsächlich bis zu neun Linien. Eine erste semiempirische Behandlung erfolgte durch Asaad und Burhop /69/. Dabei wurden die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung ζ_{ij} aus spektroskopisch ermittelten Aufspaltungen gewonnen. Die Gesamtfunktion wurde sodann entwickelt nach Russell-Saunders Funktionen.

Die Auger-Matrixelemente wurden mit wasserstoffähnlichen Funktionen ermittelt. Die Augerenergien wurden aus experimentellen Ionisationspotentialen gewonnen, während die Zweielektronenintegrale an die Augerspektren angepaßt wurden. Die erhaltenen Spektren ergaben gute qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment, eine erste systematische Deutung der Spektren war möglich geworden.

b) Konfigurationswechselwirkung

Die relativen Gruppenintensitäten der Übergänge $(2s, 2p+1s, \epsilon)$ und $(2p, 2p+1s, \epsilon)$ konnten insbesondere bei leichten Atomen nicht mit den bis dahin bekannten Theorien erklärt werden. Asaad und Mehlhorn /70/ zeigten, daß sich die Gruppenintensitäten durch Wechselwirkung der Konfigurationen $(2s^{-2})^1S_0$, $(2p^{-2})^1S_0$ und $(2p^{-2})^3P_0$ verändern lassen. Die relativen Intensitäten konnten für die Elemente $(10 < Z < 36)$ mit einem Fehler von 10% erklärt werden. Hierbei wurden wiederum alle benötigten Parameter

in einem semiempirischen Verfahren angepaßt. Das Gesamtspektrum für Neon war jedoch nur unbefriedigend erklärbar.

c) Relativistische Effekte

Diese wurden unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung und Konfigurationswechselwirkung von Chen und Crasemann /71/ im Rahmen des DHS-Formalismus für Ordnungszahlen $18 < Z < 96$ diskutiert. Die Einelektronenfunktionen wurden aus dem ionischen Anfangszustand ermittelt. Die kinetische Energie wurde mit Gleichung (A.12) bestimmt.

Die damit erhaltenen relativen Intensitäten der verschiedenen KLL-Linien stimmten mit experimentellen Daten gut überein, nur bei leichten Elementen traten Abweichungen auf. Im Bereich $35 < Z < 60$ waren Spin-Bahn-Kopplung, Elektron-Elektron-Wechselwirkung, und relativistische Effekte bedeutsam. Für $Z > 60$ genügte jj-Kopplung in Verbindung mit relativistischem Ansatz.

d) Relaxation

In den bisherigen Rechnungen wurden Relaxationseffekte nur bezüglich der kinetischen Energie ϵ angenähert berücksichtigt, und zwar durch Einführung des Ionisationspotentials $IP_L(Z+1)$ des nächsthöheren Elements (A.12). Eine Verbesserung dieses Ansatzes erfolgte durch Shirley /72/, indem

die Ionisationspotentiale der Gleichung (A.9) genauer behandelt wurden.

In den Gleichungen (A.4) bis (A.8) wurde angenommen, daß sich die Einelektronenfunktionen (und damit die Einelektronenenergien und Zweielektronenintegrale) in den verschiedenen Konfigurationen nicht verändern (Koopmans Theorem). Tatsächlich kontrahieren sich jedoch vor allem in den äußeren Schalen die Einelektronenfunktionen, da die Kernladung Z nicht mehr so stark abgeschirmt wird wie im Neutralatom. Die sich dadurch ergebende Abweichung des Ionisationspotentials von der negativen Einelektronenenergie (der Grundzustands-HF-Rechnung) wird als Relaxation bezeichnet. Es ist möglich, die Relaxation auch im HF-Bild zu erhalten, indem man sich nicht nur auf eine Berechnung des Anfangszustands beschränkt, sondern in einer getrennten Rechnung den Endzustand ermittelt. Aus der Differenz der Gesamtenergien ergibt sich sodann das betreffende Ionisationspotential. Dieses Vorgehen ist in der Literatur als Δ SCF-Verfahren bekannt.

Hedin und Johansson /73/ nahmen eine Abschätzung der im Δ SCF-Bild ermittelbaren Relaxationsenergie vor. In relativ guter Näherung ($< 10\text{eV}$) ist diese dann gegeben durch die Veränderung der Coulomb- und Austauschintegrale (u_{ij} und J_{ij} in Anfangszustand bzw. u_{ij}^+ und J_{ij}^+ im Endzustand). Für die ersten Ionisationspotentiale gilt:

$$IP_i = -\epsilon_i - 1/2 \langle i | V_p | i \rangle,$$

$$V_p = \sum_{j \neq i} [2u_{ij}^+ - J_{ij}^+ - (2u_{ij} - J_{ij})]$$

----- (A.13).

wobei ϵ_i die Einelektronenenergie des zu ionisierenden Zustands $|i\rangle$ im Neutralatom bedeutet. Wesentliche Beiträge zum sog. Polarisationspotential V_p ergeben sich durch Zustände, die delokalisiert sind als der Zustand $|i\rangle$. Unter der Annahme, daß sich die Integrale u_{ij}^+ und J_{ij}^+ aus den Wellenfunktionen des nächsthöheren Atoms $Z+1$ berechnen lassen, formulierte Shirley einen Korrekturterm R , der in der Literatur als statische Relaxation bekannt ist. So gilt z.B. für die KLL-Übergänge:

$$\epsilon = IP_K - IP_L - IP_{L'} - u_{LL'}(\text{Konfiguration}) + R,$$

$$R = \sum_{X \neq L'} [(2u_{XL}^+ - J_{XL}^+) - (2u_{XL} - J_{XL})]$$

----- (A.14).

$u_{LL'}(\text{Konfiguration})$ bedeutet die von der betrachteten Konfiguration abhängige Loch-Loch-Repulsion. Mit aus dem Experiment ermittelten Ionisationspotentialen war es möglich gute relative Intensitäten der KLL-Linien zu erhalten, wobei nun jedoch die Zweielektronenintegrale in konsistenter Weise auch zur Berechnung der kinetischen Energien herangezogen

wurden.

e) Verbesserte Ansätze für die Übergangsrate, in Verbindung mit Relaxations- und Korrelationseffekten

Ab initio HFS-Rechnungen für leichte Atome /74/ führten zu unbefriedigenden Energieverteilungen, auch wenn die unter b) angeführte Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt wurde.

Kelly /75/ führte am Beispiel des Neons Korrelations-effekte durch einen störungstheoretischen Ansatz ein. Das Auger-Matrixelement enthielt dabei nun die Vielteilchenfunktionen des Anfangszustands $|i\rangle$ und des Endzustands $|f\rangle$:

$$R(\epsilon) = 4/\sqrt{2\epsilon} \langle f | \sum_{i,j} |r_i - r_j|^{-1} |i\rangle |^2$$

----- (1.15)

(Der Zustandsdichtefaktor $1/\sqrt{2\epsilon}$ beruht hierbei auf der verwendeten Normalisierung des Kontinuumszustands $|\epsilon\rangle$.) Die kinetische Energie wurde in konsistenter Weise aus der Differenz der Gesamtenergien des Anfangs- und Endzustands bestimmt (A.3). Da diese getrennt berechnet wurden, sind Relaxations-effekte voll enthalten. Die Rechnungen wurden sowohl im Δ SCF-Verfahren als auch mit zusätzlicher Berücksichtigung

der Korrelationseffekte (korrelierte Rechnung) durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Gesamtrate der korrelierten Rechnung im Vergleich zum Experiment um 47%, diejenige aus der Δ SCF-Rechnung sogar um 81% zu groß war. Die Δ SCF-Rate stimmte dabei mit den Resultaten von McGuire /66/ und Bhalla /68/ gut überein. Die relativen Intensitäten der Energieverteilungen konnten mit der korrelierten Rechnung jedoch sehr gut reproduziert werden, während die Δ SCF-Resultate nennenswert abwichen.

Ausgehend von der Arbeit von Fano /76/ zur Autoionisation entwickelten Howat, Aberg und Goscinski /44/ folgenden Ausdruck für die Auger-Rate:

$$R = 2\pi \left| \langle i | H-E | f_{ae}^+ \rangle \right|^2 \rho_f$$

----- (A.16).

Hierbei ist der Zustand $|f_{ae}^+\rangle$ mit der atomaren Konfiguration a und einer (bezüglich dieser Konfiguration a) ausfallenden Welle $|\epsilon+\rangle$ Eigenfunktion des gesamten Hamiltonoperators. Dies bedeutet, daß Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Wellenfunktionen $|a'\epsilon\pm\rangle$ enthalten sind. a' soll hierbei die atomare Konfiguration und $\epsilon+$ ein ausfallendes (+) bzw. einfallendes (-) freies Elektron beschreiben. Die Funktionen $|a'\epsilon+\rangle$ sind, im Gegensatz zu $|f_{ae}^+\rangle$, lediglich Eigenfunktionen des Hamiltonoperators H_0 , der die Wechselwirkung V der freien Elektronen mit den gebundenen Zuständen nicht

enthält:

$$H_0 |a' \epsilon \pm\rangle = (E_{a'} + \epsilon) |a' \epsilon \pm\rangle \quad \text{----- (A.17).}$$

Die Eigenfunktion $|f_{a\epsilon}^+\rangle$ des Operators $H = H_0 + V$ wird entwickelt nach den Eigenzuständen von H_0 :

$$|f_{a\epsilon}^+\rangle = N \sum_{a'} (\delta_{aa'} |a' \epsilon +\rangle - S_{aa'} |a' \epsilon -\rangle) \quad \text{----- (A.18).}$$

Wobei N ein Normierungsfaktor und $S_{aa'}$, die (klein angenommene) Einmischung aller einlaufenden Zustände $|a' \epsilon -\rangle$ in den ausfallenden Zustand $|a \epsilon +\rangle$ beschreiben soll. Howat, Aberg und Goscinski diskutierten nun die Augerraten von Neon KLL-Übergängen in zwei verschiedenen Näherung:

In einer Näherung nullter Ordnung (single channel approximation) in der Kopplung V zwischen den Endzuständen $|a' \epsilon +\rangle$ ergab sich das Matrixelement zu:

$$\langle i | H - E | a \epsilon + \rangle \quad \text{----- (A.19).}$$

Beide Zustände $|i\rangle$ und $|a \epsilon +\rangle$ sind Eigenfunktionen des Operators H_0 und wurden in getrennten HF-Rechnungen ermittelt (Δ SCF). Auf Grund der Nichtorthogonalität der Einelektronenfunktionen wurde gezeigt, daß neben der

Elektron-Elektron-Wechselwirkung auch Einelektronenterme zur Rate beitragen. Wenn anstelle des Δ SCF-Verfahrens die Slaterdeterminanten aus Einelektronenfunktionen der Anfangszustandsrechnung verwendet wurden, erhielt man das konventionelle Matrixelement (A.2). Im Fall des $(2s^2 \rightarrow 1s, \epsilon)$ -Übergangs war die damit errechnete Rate um 14% größer als das Δ SCF-Resultat.

In einer zweiten Rechnung wurde auf Relaxation und Nichtorthogonalität verzichtet, dafür andererseits die Funktion $|f_{a\epsilon}^+\rangle$ in erster Ordnung (bezüglich der Matrixelemente $\langle a\epsilon | V | a'\epsilon' \rangle$) bestimmt (sog. interchannel interaction). Die Rate war dann gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 R = 2\pi & \left| \langle i | H-E | a\epsilon \rangle + \sum_{a'} \int_0^\infty P \, d\epsilon \, \langle i | H-E | a'\epsilon \rangle \times \right. \\
 & \left. \times \langle a'\epsilon | V | a\epsilon \rangle / (E-E_{a'} - \epsilon) \right|^2 \\
 & + i\pi \sum_{a'} \langle i | H-E | a'\epsilon \rangle \langle a'\epsilon | V | a\epsilon \rangle^2 \rho_f
 \end{aligned}$$

----- (A.20).

Raten aus Gleichung (A.20) zeigten für verschiedene KLL-Linien Veränderungen von 10-40%, wenn man mit einer entsprechenden Rechnungen nullter Ordnung verglich. Die Ergebnisse wiesen jedoch starke Abhängigkeit von der verwendeten Einelektronenbasis auf.

A1.2 Moleküle

Molekülspektren können grob in zwei Klassen eingeteilt werden:

--Spektren die sich durch Übergänge innerhalb der kontrahierten Schalen des Atomrumpfes ergeben. Man erhält atomähnliche Energieverteilungen, deren Linien um einen konstanten Betrag im Vergleich zum atomaren Spektrum verschoben sind. Diese sog. chemische Verschiebung erlaubt Rückschlüsse auf die Natur der im Molekül (oder Festkörper) benachbarten Atome.

--Augerprozesse bei denen zwei Valenzelektronen beteiligt sind. Diese werden allgemein als CVV-Übergänge bezeichnet und führen zu hochkomplizierten Energieverteilungen. Die folgende Diskussion (auch die der Festkörper im Abschnitt A1.3) wird sich ausschließlich mit diesen Prozessen befassen.

--Übergänge bei denen ein Elektron aus dem Valenzbereich und ein Elektron innerhalb des atomähnlichen Rumpfes übergehen. Diese finden bisher in der Literatur weniger Beachtung.

Schon im Fall einfacher Moleküle wird die Interpretation der CVV-Spektren erschwert durch die Vielfalt der möglichen Endzustände. Dies geht zum einen auf die relativ

große Anzahl der Valenzniveaus wie auch auf die Multiplett-Aufspaltung der entsprechenden zweifach ionogenen Endzustände zurück.

Aus diesem Grund ist man an einer vereinfachten Analyse der Spektren interessiert, insbesondere wenn man bedenkt, daß auch kompliziertere Moleküle und sogar Festkörper in die Diskussion mit einbezogen werden sollen. Andererseits ist auch der Auflösung (und damit der Interpretation) Grenzen gesetzt durch Vibrationsverbreiterungen und sich stark überlappende Intensitätsstrukturen.

Die Deutung der Spektren erfolgt dabei oft in zwei mehr oder weniger getrennt vorgenommenen Schritten. Zum einen werden die möglichen Augerenergien ϵ des freigesetzten Elektrons, zum anderen die zugehörigen Übergangsintensitäten diskutiert. Ziel ist eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Augerbanden und Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des betrachteten Systems.

a) Berechnung der Augerenergien

Die kinetische Energie ϵ des Augerelektrons ist nach Gleichung (A.3) gegeben aus der Differenz der Energien des $N-1$ Elektronen enthaltenden, ionogenen Anfangszustands (G_i) und den Energien der zweifach ionischen Endzustände (G_f).

Für kleine Moleküle können die Gesamtenergien in ab initio Rechnungen ermittelt werden. Dabei beschränkt man sich bisher im wesentlichen auf die Hydride AH_n /77-82/ und lineare Moleküle $A-A'$ /83,84/ von Elementen A, A' der ersten Periode. Man unterscheidet hierbei folgende Verfahren /83/:

- i) Δ SCF-Rechnungen für alle Endzustände /77,78,82/;
- ii) Δ SCF-Rechnungen für einige ausgewählte Endzustände /79,83/ mit
- iii) begrenzter Konfigurationswechselwirkung (CI) unter Verwendung der entsprechenden unter ii) ermittelten Einelektronenfunktionen /79,83/;
- iv) begrenzte Konfigurationswechselwirkung in der Valenz-Schale unter Verwendung von Elektronenfunktionen des Grundzustands /85/ (parent orbital configuration interaction, PO CI);
- v) störungstheoretische Ansätze /82,84/.

In allen Fällen beschränkt sich die Konfigurationswechselwirkung auf die gebundenen Elektronenzustände, beinhaltet also nicht die von Howat, Aberg und Goscinski /44/ eingeführte "interchannel interaction".

In semiempirischen Methoden /86-91/ andererseits versucht man die Augerenergie an Hand experimentell bestimmter Ionisationspotentiale abzuschätzen. Dazu drückt man die

zweiten Ionisationspotentiale (siehe Gleichung (A.9)) durch die entsprechenden ersten Ionisationsenergien aus:

$$IP_b(a^{-1}) \approx IP_b - R_{ab} + u_{ab};$$

u_{ab} beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Löcher in den Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$, während R_{ab} die von Shirley /72/ eingeführte Relaxation darstellt. Diese wird jedoch in der Regel vernachlässigt. Die Repulsion $u_{ab} = (aa|bb)$ wird durch direktes Ausintegrieren der Molekülorbitale (zumeist des Grundzustands) gewonnen.

Es zeigt sich, daß für die Hydride Δ SCF-Lösungen ausreichen /77/ und semiempirische Verfahren ebenfalls sinnvolle Ergebnisse liefern /86/.

Im Fall der Moleküle AA' sind Korrelationseffekte jedoch von großer Bedeutung /83/. Speziell beim F_2 -Molekül ist die Korrelation der Löcher in den Endzuständen so stark, daß eine Beschreibung im Einelektronenbild nicht möglich ist /84/. In semiempirischen Rechnungen werden Korrelationseffekte durch Loch-Konfigurationen diskutiert /91/.

b) Berechnung der Übergangsraten

Hierbei wird im allgemeinen auf eine Arbeit von Siegbahn, Asplund und Kelve /48,78/ (SAK) zurückgegriffen.

Demnach wird die Rate aufgespalten in Übergänge, die, bezüglich des doppelt positiv geladenen Molekülions, auf einen Triplett-Endzustand (^3R) beziehungsweise auf einen Singulett-Endzustand (^1R) führen. Für den Übergang ($a, b \rightarrow c, \epsilon$) gilt:

$$^3R = 3/2 |(ca|\epsilon b) - (cb|\epsilon a)|^2,$$

$$^1R = 1/2 |(ca|\epsilon b) + (cb|\epsilon a)|^2$$

----- (A.21).

Im nächsten Schritt haben SAK die Molekülorbitale $|a\rangle$, $|b\rangle$ und $|c\rangle$ in Atomorbitale $|i_\mu\rangle$ am Atom μ entwickelt.

$$|a\rangle = \sum_i a_{i\mu} |i_\mu\rangle \text{ usw.}$$

----- (1.22).

Die Berechnung der obigen Matrixelemente erfolgt sodann unter Verwendung der entsprechenden Ausdrücke für atomare Auger-Übergänge /65,67/. Hierbei werden also nur die Anteile berücksichtigt, die auf dem gleichen Zentrum ablaufen, auf dem sich das ursprüngliche, stark lokal angenommene Loch $|c\rangle$ des Anfangszustands befindet. Eine Berechnung von Mehrzentrenelementen, also z.B. Übergänge des in Abbildung FA.2 skizzierten Typs, unterbleibt.

Matthew und Komninos /92/ nahmen eine Abschätzung dieser Matrixelemente vor. Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle beteiligten gebundenen Zustände $|a\rangle$, $|b\rangle$ und $|c\rangle$ stark lokalisiert sind. (Insbesondere für Valenzzustände ist dies eine relativ einschneidende Näherung.) In diesem Fall waren die Einzentren-Übergänge (sog. atomare Übergänge) um einige Zehnerpotenzen größer als die Mehrzentren- (Kreuz-) Übergänge. Für kleine Augerenergien wurde jedoch erwartet, daß Kreuz-Übergänge gegenüber atomaren aufholen.

Eine weitere Näherung des von SAK gemachten Ansatzes besteht in der Wahl des Endzustands $|c\rangle$. Dieser wurde als Kontinuumsfunktion eines Atompotentials angesetzt. Die Veränderung des ursprünglich kugelsymmetrisch angenäherten Zentralpotentials des Atoms durch das Molekül wurde vernachlässigt. Eine sehr ausführliche Rechnung von Faegri und Kelly /82/ für das HF-Molekül behandelt dieses Problem in Störungstheorie ersten Ordnung und ergab lediglich geringe Veränderungen der Rate durch das Molekülfeld.

Eine systematische Untersuchung der Näherungen steht jedoch noch aus.

Allen Ratenrechnungen ist gemein, daß die Ergebnisse stark von der Population des betrachteten Molekülorbitals (MO) auf dem Atom (des Lochzustands $|c\rangle$) abhängen, nicht jedoch von den Überlapp-Populationen. Dies wird auf den

stark lokalen Charakter des Lochs $|c\rangle$ im Atomrumpf zurückgeführt, ist aber eventuell auch Ergebnis der oben diskutierten Näherungen.

SAK verwendeten zur Ratenberechnung die gleichen Einelektronenfunktionen für den Anfangs- und die Endzustände. Relaxationseffekte wurden daher in dieser Näherung nicht berücksichtigt. Jennison ging über diese Formulierung hinaus /89/ und beschrieb Anfangs- und Endzustand durch jeweils eine Slaterdeterminante:

$$|i\rangle = N \det |\hat{\phi}_c \phi_1 \dots \phi_n \hat{\phi}_\epsilon|;$$

$$|f\rangle = N \det |\psi_c \psi_1 \dots \hat{\psi}_j \dots \hat{\psi}_k \dots \psi_n \psi_\epsilon|;$$

$$N = [(N-1)!]^{-1/2}$$

----- (A.23).

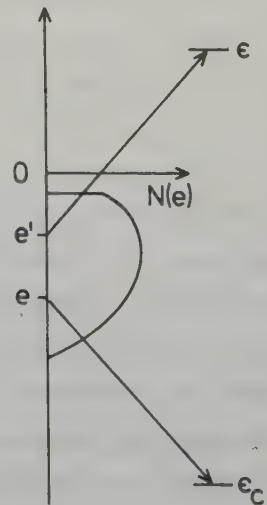
Wobei nun aber die Einelektronenfunktionen der Valenzschalen (ϕ_i bzw. ψ_i) voneinander verschieden waren. Das Zeichen $\hat{}$ soll anzeigen, daß der betreffende Zustand nicht besetzt ist. Jennison fand, daß, zusammen mit der damit einhergehenden Nichtorthogonalität der Basis, signifikante Veränderungen der Intensitäten auftreten, vor allem wenn nichtbindende oder antibindende MO's vorliegen. Diese relaxieren erheblich stärker als gebundene Zustände.

A1.3 Festkörper

Bei den CVV-Spektren von Festkörpern erhält man entweder breite strukturarme Signale, oder Überlagerungen aus scharfen, atomähnlichen Strukturen mit einem breiten Untergrund.

In einer ersten Interpretation von Lander /93/ wurden die Auger-Energieverteilungen (des ersten Typs) als Selbstfaltung der Volumenzustandsdichte $N(e)$ diskutiert. Dabei ging man davon aus, daß die Rate proportional zu der Zahl der Zustände in den betrachteten Energieintervallen um e und e' sei (siehe Abbildung FA.3).

FA.3 Die Energieverteilung der Auger-rate in der Faltungsnäherung



Mit $\epsilon = -\epsilon_C + e + e'$

----- (A.24),

ergab sich für die Rate folgendes Faltungsintegral

$$R(\epsilon) \propto \int N(\epsilon) N(\epsilon + \epsilon_c - \epsilon) d\epsilon$$

-----(A.25).

Im Zuge verbesserter experimenteller Methoden (siehe zum Beispiel Referenz 94) mußte dieses Vorgehen jedoch revidiert werden. Aus Volumenzustandsdichten nach Gleichung (A.24) errechnete Energieverteilungen waren nicht im Einklang mit experimentellen Spektren /47,95/.

Neue Ansätze gehen daher über eine Verbesserung des Faltungsbildes (sog. Modell unabhängiger Teilchen), Einführung von Relaxationseffekten durch das Potential des Lochs im Atomrumpf, bis hin zum Studium von Korrelations-effekten und kollektiven Anregungen im Endzustand.

a) Modell unabhängiger Teilchen (independent particle model)

Die von Feibelman und McGuire /95/ eingeführte Näherung geht davon aus, daß die elektronische Struktur des Grundzustands im Laufe des Auger-Prozesses (Anregung des Lochs im Atomrumpf und anschließender Zweielektronen-übergang) keine wesentliche Veränderung erfährt. Die Übergangsrate wird--analog zu den molekularen Rechnungen-- aus atomaren Matrixelementen berechnet. Damit läßt sich

die Augerrate wiederum als Faltung schreiben, wobei jedoch anstelle der Zustandsdichte sogenannte partielle Zustandsdichten PDOS treten. In einem vereinfachten Formalismus, der von Jennison /47/ vorgeschlagen wird, gilt für die Teilraten:

$$\begin{aligned} {}^3R_{ab} &\propto |(\epsilon a|cb) - (\epsilon b|ca)|^2; \\ {}^1R_{ab} &\propto |(\epsilon a|cb)|^2 + |(\epsilon b|ca)|^2 \end{aligned}$$

----- (A.26).

${}^3R_{ab}$ ist hierbei die Rate, bei der im Endzustand (ohne das freigesetzten Elektron $|\epsilon\rangle$) $M_s = 1$ gilt, während ${}^1R_{ab}$ den Fall $M_s = 0$ beschreibt.

Im Modell unabhängiger Teilchen wird nun die Repulsion u_{ab} der Löcher im Endzustand auf Grund des delokalisierten Charakters aller Valenzzustände gleich Null gesetzt. Damit ergibt sich für die Augerenergie (entsprechend Gleichung (A.24)):

$$\epsilon = -\epsilon_c + \epsilon_a + \epsilon_b$$

----- (A.27).

ϵ_a , ϵ_b und ϵ_c sind die Einteilchenenergien der Zustände $|a\rangle$, $|b\rangle$ und $|c\rangle$. Die Valenzzustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ werden nun als Linearkombination von Atomorbitalen $|i\rangle$ formuliert (LCAO-MO Ansatz):

$$|a\rangle = \sum_i C_{ai} |i\rangle \quad \text{----- (A.28).}$$

Für die Energieverteilung $R = {}^3R_{ab} + {}^1R_{ab}$ ergibt sich:

$$R(\epsilon) = \sum_{i,j,k,l} \left[\sum_{a,b} C_{ai}^* C_{bj}^* C_{ak} C_{bl} M_{ijkl} \times (\epsilon + \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b) \right] \quad \text{----- (A.29).}$$

Die Summation geht natürlich nur über alle besetzten MO's (d.h. bis Fermi-niveau E_F). Die atomaren Matrixelemente sind gegeben durch:

$$M_{ijkl} = 2(\epsilon_i | c_j)^* (\epsilon_k | c_l) + 2(\epsilon_j | c_i)^* (\epsilon_l | c_k) - (\epsilon_i | c_j)^* (\epsilon_l | c_k) - (\epsilon_i | c_j)^* (\epsilon_l | c_k) \quad \text{----- (A.30).}$$

Diese sind nur dann von Null verschieden, wenn sich alle Basisorbitale auf dem gleichen Zentrum befinden. Die Zustandsdichte $N(e)$ wird nun durch die partiellen Zustandsdichten F_{ij} ausgedrückt:

$$\begin{aligned} N(e) &= \sum_a \delta(e - \epsilon_a) = \sum_a \langle a | a \rangle \delta(e - \epsilon_a) \\ &= \sum_{i,j} \sum_a C_{ai}^* C_{aj} \delta(e - \epsilon_a) \langle i | j \rangle \\ &= \sum_{i,j} F_{ij}(e) \langle i | j \rangle \quad \text{----- (A.31)} \end{aligned}$$

$$\text{mit } F_{ij}(e) = \sum_a C_{ai}^* C_{aj} \delta(e - \epsilon_a)$$

----- (A.32).

Damit ergibt sich abschließend für die Energieverteilung der Auger-Rate:

$$R(e) \propto \sum_{i,j,k,l} M_{ijkl} F_{ik}(e) F_{jl}(e + \epsilon_c - e) de$$

----- (A.33).

Als Resultat erhält man also eine Überlagerung verschiedener Faltungen, die jeweils mit dem "Gewicht" des Matricelements M_{ijkl} in die Gesamtrate eingehen (sog. Matricelement-Effekte). Gute Übereinstimmung der Gesamtrate mit dem Experiment ergibt sich für Lithium /47/, während für Silicium der Erfolg des Modells noch strittig ist /95/. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die Anwendbarkeit des Modells unabhängiger Teilchen sehr begrenzt. Weitere Rechnungen von Jennison /96/ zeigen, daß im Regelfall zumindest Relaxationseffekte nicht zu vernachlässigen sind.

b) Relaxationseffekte

Gewöhnlich versteht man in diesem Zusammenhang darunter in der Literatur die Veränderung der elektronischen Struktur durch den ionisierten Atomrumpf des Anfangszustands. Durch das Loch im Rumpfniveau $|c\rangle$ erhält der Atomrumpf

eine zusätzliche positive Ladung. Zu deren Abschirmung fließt daher elektronische Ladung zu, und die elektronische Struktur verändert sich lokal stark. Dies entspricht dem Einbau eines Störatoms höherer Ordnungszahl (in den Kristall).

Bisherige Rechnungen beschränken sich im allgemeinen auf eine qualitative Diskussion dieses Effekts. Jennison /96/ nimmt an, daß der Ladungszufluß beschrieben werden kann durch eine Vergrößerung der Einmischung der lokalen Orbitale des positiven Zentrums in den besetzten Metallfunktionen. In diesem Fall verändern sich die von den Koeffizienten abhängigen PDOS (siehe Gleichung A.32). Unter Annahme eines rein s-artigen Zuflusses elektronischer Ladung kann Jennison die Energieverteilung (A.33) des Berylliums an das experimentelle Spektrum anpassen. Dies stimmt qualitativ mit einer Cluster-Rechnung überein, bei der wahlweise das zentrale Berylliumatom durch ein Boratom ersetzt wird. Dabei zeigt sich im übrigen, daß ein 13-atomiger Cluster nicht in der Lage ist die partielle Zustandsdichten des Festkörpers zu simulieren.

Dow et al. /97/ diskutieren die Relaxation der elektronischen Ladung im Modell des freien Elektronengases mit einer endlichen Anzahl N von Elektronen. Dazu wird nach Festlegung von Fermienergie E_F und Fermi-Wellenvektor k_F ein kugelförmiges Volumen (Radius R) betrach-

tet, an dessen Oberfläche die Wellenfunktionen $|k\rangle$ einen Knoten besitzen. Zur Berechnung der Wellenfunktionen $|k'\rangle$ des relaxierten Auger-Anfangszustands wird nun ein kugelsymmetrisch-kastenförmiges attraktives Potential im Zentrum der Kugel angesetzt. Die sich daraus ergebende eindimensionale Schrödinger-Gleichung wird numerisch gelöst; die Vielteilchenfunktion ist sodann als Slaterdeterminante der resultierenden Eigenfunktionen $|k'\rangle$ gegeben. Bezüglich des Endzustands wird angenommen, daß die Löcher völlig delokalisiert sind und keinen Anlaß zur Relaxation liefern. Die Vielteilchenfunktionen der Endzustände werden also aus Slaterdeterminanten der potentialfreien Einelektronenfunktionen $|k\rangle$ angesetzt. Die Übergangsrate ist gegeben durch:

$$R = \sum_f |\langle i | \sum_{j < k} r_{jk}^{-1} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

----- (A.34).

Entscheidend für die Übergangsrate erweist sich der Ansatz von relaxierten Einteilchenfunktionen $|k'\rangle$ und $|l'\rangle$ im Matrixelement $(\epsilon k' | c l')$. Die Rate steigt dadurch absolut um einen Faktor von sieben an. Durch Verwendung des Determinantenansatzes verändert sich die Rate weniger, während das Maximum sich zu höheren Energien verschiebt. Einbeziehung von Elektron-Loch-Anregungen führen endlich zur theoretischen Gesamtrate.

c) Korrelationseffekte

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten breiten (sog. bandartigen) Augerspektren werden auch Energieverteilungen gefunden /98/, die in keiner einfachen Weise (Faltungen von PDOS etc.) zu den Bandstrukturen der Festkörper in Beziehung gesetzt werden können. Dieser Spektrentyp (quasi-atomare Spektren) tritt vor allem bei Metallen mit schmalen, stark gefüllten d-Bändern auf. Insbesondere beim Kupfer treten multipllett-artige Strukturen auf, die mit einem atomaren Augerübergang zwischen den Kupfer-Konfigurationen $3d^{10} \rightarrow 3d^8$ in Zusammenhang gebracht werden können /99/.

Cini /100/, Sawatzky /101,102/ und Lenselink /102/ erklären dieses Verhalten durch Korrelation der zwei Löcher in den Endzuständen. Ausgangspunkt ist ein im Anfangszustand vollständig besetztes d-Band. Zusätzlich wird angenommen, daß bei dem betrachteten Auger-Übergang zwei d-Elektronen auf dem Zentrum des ursprünglichen Lochs $|c\rangle$ beteiligt sind:

$$V = (cd|cd')a_c^+ a_d a_e^+ a_d,$$

----- (A.35);

a_i^+ , a_i sind hierbei die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des Zustands i .

Der Anfangszustand sei im Lochformalismus beschrieben durch ein Loch im Rumpfniveau $|c\rangle$ (und einem Kontinuum von Löchern in den ungebundenen Zuständen $|\epsilon\rangle$, deren Wechselwirkung mit den gebundenen Zuständen jedoch vernachlässigt wird). Der Zustand $V|i\rangle$ ist dann gegeben durch die Slaterdeterminante $|dd'\rangle$ zweier lokalen Lochzustände. Für die Rate gilt:

$$R(\epsilon) \propto \sum_f |\langle f|dd'\rangle|^2 \delta(E_f + \epsilon - E_i) \quad \text{----- (A.36).}$$

Das Spektrum ist also proportional zur lokalen Zustandsdichte $D(e)$ zweier Löcher (sog. Zweiteilchenzustandsdichte). Wenn die zwei Löcher enthaltenden Zustände $|f\rangle$ nicht durch eine einzelne Slaterdeterminante beschrieben werden können, ist es nicht möglich, die Zweiteilchenzustandsdichte als eine, wie auch immer geartete, Faltung von Einteilchenzustandsdichten zu schreiben. Durch Korrelation der Löcher geht also das Faltungsbild verloren. In einem vereinfachten Ansatz von Cini /100/ gilt (unter Vernachlässigung der Matrixelement-Effekte des Abschnitts a)):

$$D(e) = D^0(e) / \{ [1 - U J^0(e)]^2 + 2 U^2 D^0(e)^2 \} \quad \text{----- (A.37).}$$

Wobei $D^0(e)$ die Faltung (A.25) der Zustandsdichte,

U die Repulsion ($dd|d'd'$) und J^0 die Hilbert-Transformierte von $D^0(e)$ ist:

$$J^0(e) = 1/\pi \int [D^0(e')]/(e'-e) de'$$

----- (A.38).

Cini zeigt an Hand einer quadratischen Zustandsdichte der Breite V den Einfluß der Größe $A=U/V$ auf die resultierende Zweiteilchen-Zustandsdichte $D(e)$.

Mit wachsendem A verzerrt sich die Faltung zunehmend zur niederenergetischen Seite hin (bez. der kinetischen Energie des Augerelektrons). Ungefähr bei einem Verhältnis $A \approx 2$ spaltet sich ein (in dieser Näherung deltafunktionsartiger) quasiaatomischer Zustand ab, der mit weiter zunehmenden A die meiste Intensität in sich vereinigt.

Die von Treglia et al. /103/ auf partiell gefüllte d-Bänder erweiterte Theorie ist damit in der Lage, aus der energetischen Separation der quasiaatomischen zu den bandähnlichen Intensitäten Aussagen zu machen über die Korrelation in d-Band Strukturen.

Abschließend sei kurz auf Arbeiten von Hagen und Glick bzw. Fitchek, Patrick und Bose /104/ verwiesen, die in störungstheoretischen Ansätzen Anregungen von Plasmonen behandeln. Diese geben zu zusätzlichen Intensitäten auf

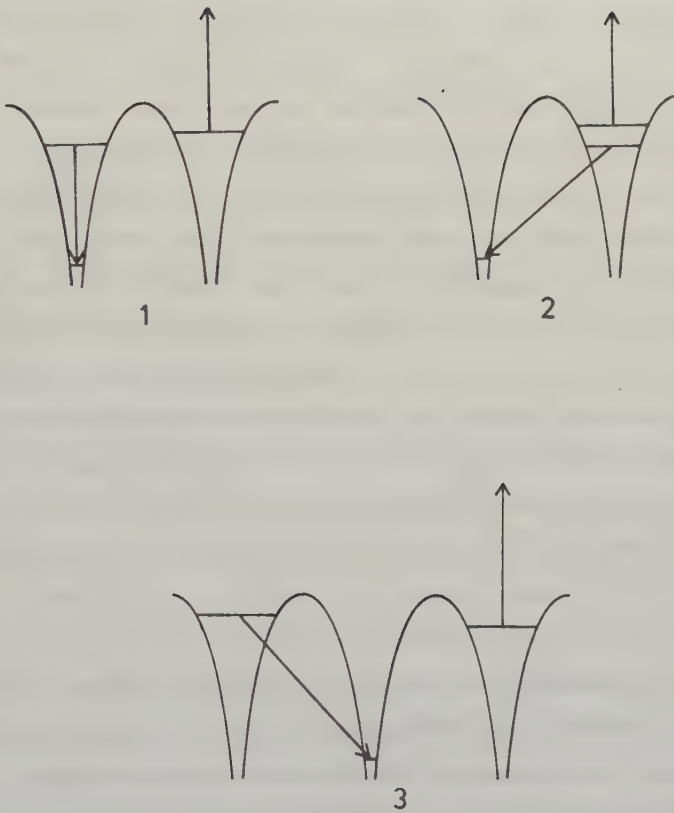
der niederenergetischen Seite der Augerspektren Anlaß.

A1.4 (Auger-) Kreuz-Übergänge

Es handelt sich hierbei um Auger-Prozesse, bei denen die beteiligten Elektronen auf verschiedenen Zentren lokalisiert sind. Neben den bisher diskutierten intraatomaren Übergängen gibt es die in Figur FA.2 gezeigten Typen, die in der Literatur als intra-inter und inter-inter (zwei- bzw. dreizentrig) bezeichnet werden.

Theoretische Ansätze zur expliziten Berechnung dieser Matrixelemente sind bisher kaum erfolgt /92/. Eine Diskussion von Energieverteilungen mit Berücksichtigung der Mehrzentrenübergänge werden nicht diskutiert.

Experimentelle Indizien für Übergänge des obigen Typs werden bei Augerspektren stark ionischer Festkörper gefunden, so zum Beispiel bei BeO , Li_2O /105/ und bei Übergangsmetallverbindungen, bei denen das Metall in seiner maximalen Oxidationsstufe vorliegt (CrO_3 , V_2O_5) /106/. Durch die Mehrzentrenübergänge werden in der Regel die Zahl der CVV-Linien des Metalls erhöht, während das Anionenspektrum vom entsprechenden atomaren abgeleitet werden kann. Dies ist ein Resultat des hauptsächlich auf den Anionenplätzen lokalisierten Valenzbandes /107/. Am Beispiel des Magnesiumoxids können Salmeron et al. /108/ zeigen,



FA.2 (Auger-) Kreuzübergänge

1: Typ intra(atomar)-inter(atomar)

2: Typ inter(atomar)-inter(atomar), 2-zentrig

3: Typ inter(atomar)-inter(atomar), 3-zentrig

daß man im Fall des Sauerstoffspektrums eine scharfe, multipllett-artige Struktur erhält, die durch Loch-Loch Korrelation im relativ schmalen, vollständig besetzten Valenzband hervorgerufen wird. Für den zweizentrigem Übergang des Metallspektrums erhält man jedoch ein bandartiges Resultat. Rojo und Baro /109/ erklären dies mit der unterschiedlichen Effizienz der Prozesse. Interatomische Augerübergänge sind hierbei so langsam, daß sich die Lochzustände des Endzustands zu delokalisieren vermögen und zu einem unkorrelierten (bandähnlichen) Spektrum Anlaß geben. Dies wird unterstützt durch die Rechnung von Matthew und Komninos, die eine Zeitskala von 10^{-11} s für den Übergang $Mg2p-VV$ ergibt, während sich aus der Bandbreite ΔE eine mittlere Verweilzeit $\tau = \hbar/2 \Delta E$ eines Lochs von ca 10^{-16} s abschätzen läßt.

Kreuzübergänge werden auch bei Auger-Prozessen in adsorbierten Teilchen diskutiert. (Bezüglich der Augerspektroskopie von Adsorbaten sei auf Übersichtsartikel von Houston, Rye und Netzer verwiesen /110/.) So ist beispielsweise beim System $Pt(111)/CO$ ein hochenergetischer Übergang bekannt /111/, der als intra-inter Prozess zu erklären ist, wobei die Valenzelektronen 4σ oder 1π des Kohlenmonoxids und die d-Zustände des Platins beteiligt sind. Weiterhin sind auch inter-inter Übergänge (neben intra-inter Prozessen) bekannt für die Systeme Co , Ni , Fe/O , S , N , C /112/. Hier werden die energetisch höchstliegenden Übergänge als

Kreuzprozesse interpretiert, bei denen zwei d-Elektronen beteiligt sind.

Weitere experimentelle Evidenz für Kreuzübergänge ergibt sich aus dem von Knotek und Feibelman /113/ vorgeschlagenen Mechanismus zur elektronenstimulierten Desorption (ESD). Hierbei wird die Desorption von präadsorbierten Sauerstoff (Hydroxylionen, Fluor) als Kation in Abhängigkeit der kinetischen Energie der einfallenden, die Desorption verursachenden Elektronen untersucht. Es wird bei ionischen Festkörpern mit maximaler Oxidationsstufe des Metalls gefunden, daß der Einsatz der kationischen Desorption (O^+ , OH^+ , F^+) bei charakteristischen Energien E_c erfolgt. Diese Energie kann im Fall des Sauerstoffexperiments in Beziehung gesetzt werden zum ersten Ionisationspotential des Metallrumpfes. Der Desorptionsmechanismus ist nach Knotek und Feibelman dann folgendermaßen erklärbar: Im ersten Schritt wird ein (energetisch tiefliegendes) Metallelektron in die leeren Zustände des Leitungsbands angeregt. Die dazu benötigte Energie E_c wird dem Primärelektron entzogen. Nachdem das angeregte Elektron im Volumen des Festkörpers delokalisiert ist, folgt in einem zweiten Schritt der Augerübergang. Dieser kann nun nicht auf dem Metallatom erfolgen, da das Valenzband in erster Linie auf den Anionen des Kristalls lokalisiert ist. (Man beachte, daß der diskutierte Mechanismus nur bei maximaler Ladung des Kations auftritt (TiO_2 , V_2O_5 etc.)). Festkörper

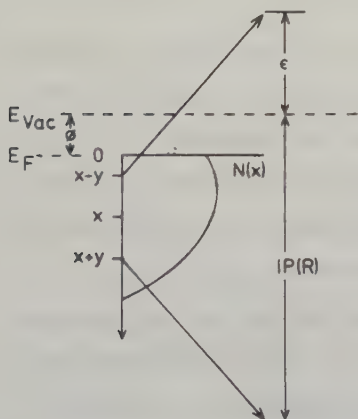
von Typ des NiO beispielsweise, die gefüllte "metallische" Zustände über dem ionisierten Rumpfniveau aufweisen, zeigen keine O^+ -Desorption.) In einem Kreuzübergang werden nun dem adsorbierten Sauerstoff zwei Elektronen entzogen. Der Sauerstoff kann die Ladung null oder plus eins besitzen, wenn man von einer ursprünglichen Oxidationsstufe zwischen -2 und -1 ausgeht. Das eventuell entstehende Kation ist von ebenfalls positiv geladenen Metallionen umgeben, sodaß es auf Grund der Coulomb-Abstoßung desorbiert. Dabei muß angenommen werden, daß ein Konkurrenzprozess, bestehend aus einem Tunneln eines Valenzelektrons aus den Gegenionen über das Kation hinweg zum positiven Sauerstoff, langsamer ist als die Desorption. Eine Verringerung der Oxidationsstufe des Metalls führt zu einer Unterdrückung des obigen Mechanismus, da nun intra-atomare Auger-Übergänge auf dem Metall bevorzugt ablaufen.

A1.5 Ionen-Neutralisations-Spektroskopie (INS)

In der von Hagstrum /10/ entwickelten Spektroskopie werden mit niederenergetischen Edelgasionen Oberflächen untersucht. Als Prozesse können hier die im Abschnitt 1.1 kurz beschriebenen Mechanismen auftreten. Wenn wir uns hier auf Übergangsmetallflächen beschränken, so tritt keine Resonanzneutralisation auf. Die beobachtete Elektronenemission wird dann durch Augerneutralisation (AN) verursacht. Hagstrum entwickelte zur Interpretation der Elek-

tronenspektren ein dem Faltungsansatz von Lander /93/ (siehe Kapitel A1.3) entsprechendes Vorgehen. Wenn wir, wie es in Figur FA.3 abgebildet ist, annehmen, daß in dem AN-Prozess zwei Elektronen der Bindungsenergien $x+y$ und $x-y$ verwickelt sind, ergibt sich gemäß Gleichung A.24 für die kinetische Energie ϵ des ermittelten Elektrons:

$$\epsilon = IP(R) - 2(x+\phi) \quad \text{----- (A.39).}$$



FA.4 Die Energieverteilung der Auger-Neutralisationsrate in der Faltungsnäherung

Hierbei ist zu beachten, daß das im Abstand Z vor der Oberfläche befindliche Ion ein von diesem Abstand abhängiges Ionisationspotential $IP(Z)$ besitzt. ϕ symbolisiere in A.39 die Austrittsarbeit. Kompliziert wird nun der Vorgang durch die Tatsache, daß alle (besetzten) Paare von Zuständen der Energie $x+y$ und $x-y$ zur Intensität der kinetischen Energie ϵ beitragen. Wenn wir nun annehmen, daß die Raten jeweils lediglich abhängig sind von der Zustandsdichte, so können

wir entsprechend A.25 schreiben;

$$R(x) = \int N(x-y)N(x+y)dy \quad \text{-----}(A.40)$$

wobei x die Bindungsenergie relativ Fermi-niveau darstellen soll. Mit der Transformation A.39 erhalten wir die Rate in Abhängigkeit der kinetischen Energie ϵ . Zusätzlich werden von Hagstrum noch zwei weitere Effekte in Betracht gezogen:

- i) Der Übergang wird nicht bei einem bestimmten Abstand Z ablaufen. Das Ionisationspotential der Gleichung A.38 ist also daher als mittleres Ionisationspotential (zugehörig zu einem wahrscheinlichsten Übergangsabstand Z) mit einer gewissen Breite aufzufassen. Zusätzlich kann, vor allem bei großen kinetischen Energien des einfallenden Ions, eine Umwandlung der Energie der Kernbewegung in elektronische Energie auftreten. Man muß also annehmen, daß die Größe $R(\epsilon)$ eine gewisse Verbreiterung aufweist.
- ii) Nach Transformation A.39 erhält man einen niederenergetischen Teil von $R(\epsilon)$, der nur begrenzt aus dem Metall austreten kann. Alle Beiträge mit Energien $\epsilon < 0$ (relativ Vakuumniveau) werden unterdrückt. Für sehr kleine positive ϵ treten nur Elektronen aus, die keine Geschwindigkeitskomponenten parallel zur Oberfläche haben. Im Grenzwert $\epsilon \rightarrow \infty$ werden 50% der Elektronen in den Kristall eindringen, die andere Hälfte jedoch vor dem Kristall meßbar sein. Dies

wird beschrieben durch eine Austrittsfunktion $P(\epsilon)$, die an die ursprüngliche Energieverteilung anmultipliziert werden muß:

$$F(\epsilon) = R(\epsilon)P(\epsilon) \qquad \text{-----}(A.41).$$

Praktisch geht man in diesem Verfahren natürlich umgekehrt vor: Durch Messung mit mehreren kinetischen Energien des Ions versucht man ein Spektrum zu extrapolieren, das der kinetischen Energie Null entsprechen würde. Danach wird eine Austrittsfunktion $P(\epsilon)$ gewählt. Nach Division mit dieser wird gemäß A.38 auf Bindungsenergien transformiert und numerisch entfaltet. (Auf verschiedene Glättungsprozeduren, die zur numerischen Aufarbeitung der Spektren notwendig sind, sei hier nicht eingegangen.)

Der kritische Punkt des von Hagstrum vorgeschlagenen Verfahrens besteht nun in dem Ansatz A.40 für die (interne) Energieverteilung $R(x)$. Gemäß den im Abschnitt A1.3 gemachten Überlegungen ist dieser Ansatz zu ersetzen durch eine Summation verschiedener Faltungsintegrale, die jeweils mit dem Gewicht eines Matrixelements in die Summe eingehen (Gleichung A.33). Auch dieser Ansatz wäre damit bei weitem natürlich noch nicht exakt, denn er enthält weder Relaxations- noch Korrelations Effekte. Die Hagstrumsche Annahme besteht nun darin, daß die Summe aller Beiträge sich zusammenfassen läßt durch eine Kreuzfaltung

$$F(x) \propto \int V(x+y)W(x-y)dy, \quad \text{----- (A.42)}$$

bei der die Funktionen $V(x)$ und $W(x)$, abgesehen von unterschiedlichen, strukturlosen Beiträgen, die gleiche Peakstruktur besitzen, wenn auch mit verschiedenen Intensitäten. In diesem Fall ist das Resultat einer Selbstentfaltung von $F(x)$ aufzufassen als eine gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit von $V(x)$ und $W(x)$ /114/.

Appelbaum und Hamann /115/ haben, am Beispiel der Silizium (111)-Oberfläche, einen Zusammenhang herzustellen versucht zwischen dem INS-Spektrum und der lokalen Oberflächenzustandsdichte. Diese wird aus einer Berechnung des Grundzustands (im Dichteformalismus) ermittelt. Relaxations- und Korrelationseffekte sind daher nicht in der Rechnung enthalten. Darüber hinaus wird auf eine explizite Berechnung der Matrixelemente verzichtet.

Anstelle dessen wird ein, dem Hagstrumschen Ansatz A.40 analoger Ausdruck verwendet;

$$F(\epsilon) \propto \int N(\epsilon_c + \epsilon - X, Z^X) N(X, Z) dX \quad \text{----- (A.43);}$$

wobei ϵ_c die Einelektronenenergie des Rumpfniveaus und $N(X, Z)$ die Zustandsdichte im Abstand Z vor der ersten Atom-

lage bedeutet. Aus der experimentell bekannten Verschiebung $\Delta\epsilon_c$ des Rumpfniveaus gegenüber dem Wert in der Gasphase wird der effektive (wahrscheinlichste) Abstand Z festgelegt. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, daß diese Veränderung $\Delta\epsilon_c$ in erster Linie aus der Stabilisierung des Ions durch die Bildkraft resultiert:

$$\Delta\epsilon_c = (e-1)/(e+1) \cdot 3,6/Z \text{ (eV)}.$$

Hierzu wird die relative Dielektrizitätskonstante e des Festkörpers verwendet ($e \approx 12$). Der zweite Faktor des Integranden der Gleichung A.43 beschreibt den Übergang eines Elektrons in das (deltafunktionsartig angenommene) Orbital des Ions im Abstand Z . Der erste Faktor trägt der Emission eines weiteren Elektrons Rechnung. Allerdings wird dieses im Abstand Z^X freigesetzt.

Es zeigt sich, daß, im Vergleich zum Experiment, die besten Resultate dann erzielt werden können, wenn das emittierte Elektron aus der ersten Atomlage entstammt (also $Z^X \approx 0$). Damit sind in der Regel die miteinander zu faltenden Funktionen stark voneinander verschieden. Appelbaum und Hamann schlagen deshalb vor, anstelle einer Selbstentfaltung eine Entfaltung mit vorgegebener Volumenzustandsdichte vorzunehmen. Insbesondere wenn die Oberflächenzustandsdichte verschieden strukturiert ist von der Volumenzustandsdichte sind damit abweichende Resultate

für die Oberflächenzustandsdichte zu erwarten.

Interessante Schlußfolgerungen ergeben sich für den "dangling-bond" Oberflächenzustand (OFZ) der Siliziumoberfläche. Dieser gibt Anlaß zu einem energetisch schmalen, halbbesetzten Band, und setzt sich aus senkrecht zur Oberfläche stehenden p-Orbitalen zusammen. Die Zustandsdichte $N(x, Z)$ ist daher in ihrer spektralen Verteilung stark abhängig von Abstand Z : Bei großen Abständen dominiert der energetisch hoch liegende OFZ, während bei kleineren Abständen der Beitrag des p-Bands zunimmt, dessen Maximum zwei bis drei Elektronenvolt unter dem Oberflächenzustand liegt. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich nur unter der Voraussetzung erklären, daß lediglich ein Elektron des Oberflächenzustands in dem Augerneutralisationsprozess teilnehmen kann, nicht aber zwei. Dies wird von Appelbaum und Hamann zurückgeführt auf den stark lokalisierten Charakter des lediglich halb besetzten Oberflächenzustands. Zwei Elektronen können demnach nur von zwei verschiedenen Zentren angeboten werden, sodaß die Intensität dieser Prozesse stark vermindert ist.

A2 Penningprozesse

Man versteht darunter den Stoßprozess eines elektronisch angeregten Teilchens A^* mit einem Stoßpartner B, der sich im elektronischen Grundzustand befindet. Durch einen Auger-Kreuz-Prozess geht das angeregte Teilchen in den Grundzustand A über, während der Stoßpartner B ionisiert wird:



Die wichtigsten theoretischen Ansätze, die sich mit atomaren oder molekularen Stoßpartnern B beschäftigen, werden in Kapitel A2.1 behandelt. In Kapitel A2.2 werden die theoretischen Verfahren vorgestellt, die bisher zur Beschreibung der Penningionisation von Metalloberflächen entwickelt worden sind.

A2.1 Penningprozesse in der Gasphase

Theoretisch ist am ausführlichsten das Modellsystem Helium/Wasserstoff untersucht worden:



Der Penningprozess wird dabei im allgemein in der Born-Oppenheimer-Näherung behandelt. Nakamura /116/ und Mori /117/ sind darüber hinaus gegangen, wobei Nakamura einen

Formalismus zur Berücksichtigung nichtadiabatischer Effekte entwickelt hat. Dieser führt jedoch zu einem nichtlokalen, komplexen Potential und wurde aus diesem Grund auch nicht zur Berechnung einfachster Modellsysteme herangezogen.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich der Penningprozess bequem an Hand der Potentialkurven diskutieren. Der Anfangszustand $\phi_i(r,R)\chi_i(r,R)$ ist charakterisiert durch das metastabile Helium und einem Wasserstoffatom. Die elektronischen Koordinaten seien dabei mit r , die Relativkoordinate der Kerne mit R bezeichnet. Wir nehmen näherungsweise an, daß das isolierte Metastabile auf der uns interessierenden Zeitskala eine unendliche Lebensdauer besitzt. Für asymptotisch große Abstände R zwischen Helium und Wasserstoff besitzt der Anfangszustand ϕ_i die diskrete elektronische Energie $E_i(R)$. Wenn sich nun die Teilchen einander nähern, treten sie miteinander in Wechselwirkung. Auf Grund der nun möglichen Auger-Übergänge koppelt der Born-Oppenheimer-Anfangszustand $\phi_i\chi_i$ an das Kontinuum der Zustände $\phi_e\chi_e$ an. Diese haben auf dem Helium die Konfiguration $1s^2$ und ein emittiertes Elektron. Die elektronische Gesamtenergie werde mit e bezeichnet. Durch die Wechselwirkung des Anfangszustands mit dem Kontinuum wird eine Resonanz ausgebildet, deren energetische Breite $\Gamma(R)$ mit der Zerfallswahrscheinlichkeit des Anfangszustands in das Kontinuum in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Potentialkurve des Anfangszustands $E_i'(R)$ erhält damit für vorgegebenen Ab-

stand R eine energetische Breite $\Gamma(R)$.

Prinzipiell ist es nun möglich, in einem Basissatz, der neben gebundenen Zuständen auch Kontinuumsfunktionen enthält, die energetische Lage und Breite der Resonanz zu ermitteln. Dieses direkte Verfahren wird jedoch nicht angewendet.

Für realistische Berechnungen der Potentialkurven und der energetischen Breite $\Gamma(R)$ wird der von O'Malley /118/ auf atomare und molekulare Systeme angewandte Formalismus von Feshbach /119/ verwendet. Dabei definiert man sich einen Basissatz aus lokalisierten Funktionen, in dem die Potentialkurven berechnet werden. Sodann wird in einer getrennten Rechnung die energetische Verbreiterung ermittelt, die sich durch Wechselwirkung mit den Kontinuumszuständen ergibt. Dabei wird in der Regel die energetische Verschiebung durch diese Wechselwirkung vernachlässigt.

Der Projektionsoperator Q beschreibt den Unterraum aller gebundenen Zustände $|\phi_i\rangle$. Dabei handelt es sich um Vielelektronenfunktionen die für asymptotisch große Abstände bezüglich aller Elektronenkoordinaten $\underline{r}_i$ gegen Null gehen. Die Funktionen sind Eigenfunktionen des Hamiltonoperators des Unterraums Q

$$\begin{aligned}
 QHQ|\phi_i\rangle &= E_i|\phi_i\rangle ; \\
 Q &= \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \qquad \text{----- (A.44)}
 \end{aligned}$$

Der Operator P beschreibt andererseits alle Funktionen $|\phi_e\rangle$, bei denen zumindest ein Elektron emittiert wird und als Coulombwelle für große Abstände dargestellt werden kann:

$$P = \sum_e |^+\phi_e\rangle\langle\phi_e^+| \qquad \text{----- (A.45).}$$

In realistischen Berechnungen muß natürlich zusätzlich der Gesamttraum $P+Q$ beschränkt werden. Der Hamiltonoperator läßt sich formal dann folgendermaßen darstellen:

$$H = PHP + QHQ + PHQ + QHP \quad .$$

Durch die oben beschriebene Wahl der Projektionsoperatoren beruhen die Wechselwirkungen PHQ und QHP der Unterräume miteinander auf Penningübergängen.

In der Literatur werden nun verschiedene Basen für die Unterräume verwendet. Nakamura /116/ benützt für das System He/H einfache Valenz-Bond Funktionen, die sich aus Slaterorbitalen des atomaren Heliums /28/, der Wasserstoff-1s-Eigenfunktion und einer Coulombwelle, zentriert um das Proton, zusammensetzen. CI-Expansionen wurden von Miller,

Slocumb und Schaefer /45/ für das System He/H, von Hickman, Isaacson und Miller /120/ für He/H₂, und von Bentley für Ne/H₂O /121/ verwendet.

Mit Hilfe der Projektionsoperatoren läßt sich die folgende Gleichung für die Komponente $P|\psi\rangle$ der gesuchten Wellenfunktion $|\psi\rangle$ aufstellen:

$$(PHP + V_{\text{opt}} - E) P|\psi\rangle = 0 ,$$

----- (A.46)

mit $V_{\text{opt}} = PHQ G_{QQ} QHP$

und $G_{QQ} = [Q(E^+ - H)Q]^{-1}$

$$= \lim_{x \rightarrow 0} \sum_i \frac{|\phi_i\rangle \langle \phi_i|}{E + ix - E_i}$$

Wir nehmen nun an, daß die betrachtete elektronische Gesamtenergie (inklusive Repulsion der Kerne) nur gering von einer Energie E_i abweicht und die Differenz zu allen anderen Energien E_j erheblich größer ist. In diesem Fall sogenannter nichtüberlappender Resonanz läßt sich das obige optische Potential V_{opt} in einen Anteil V_{pot} und einen Anteil V_{res} zerlegen. V_{pot} ist dabei relativ gering von der Energie abhängig und gibt zu gewöhnlicher Potentialstreuung Anlaß, während der resonante Anteil starke Energieabhängigkeit zeigt:

$$V_{\text{pot}} = \sum_{j \neq i} \text{PHQ} \frac{|\phi_j\rangle\langle\phi_j|}{E^+ - E_j} \text{QHP}$$

$$V_{\text{res}} = \text{PHQ} \frac{|\phi_i\rangle\langle\phi_i|}{E^+ - E_i} \text{QHP}$$

Wir definieren uns nun die Funktion $|\psi_0^+\rangle$ als Eigenfunktion des Operators $H' = \text{PHP} + V_{\text{pot}}$:

$$\begin{aligned} (\text{PHP} + V_{\text{pot}} - E) |\psi_0^+\rangle \\ = (H' - E) |\psi_0^+\rangle = 0 \end{aligned}$$

$|\psi_0^+\rangle$ liegt also in dem von P definierten Unterraum der Funktionen $|\phi_e\rangle$ und beschreibt asymptotisch den Einfluß aller gebundenen Zustände $|\phi_j\rangle$ auf die Gesamtfunktion, wobei jedoch der resonante Zustand $|\phi_i\rangle$ ausgenommen ist. Unter Einführung des Green-Operators

$$G' = (E^+ - H')^{-1}$$

ergibt sich mit

$$(H' - E) P |\psi^+\rangle = -V_{\text{res}} P |\psi^+\rangle$$

für $P |\psi^+\rangle$:

$$P|\psi_+\rangle = |\psi_0+\rangle + G'PHQ|\phi_i\rangle \frac{\langle\phi_i|QHP|\psi_0+\rangle}{E - E_i - W}$$

----- (A.47)

$$W = \langle\phi_i|QHPG'PHQ|\phi_i\rangle = \Delta - i \Gamma/2$$

Der Realteil Δ soll dabei im Sinne des Cauchyschen Hauptwerts berechnet werden.

Wir nehmen an, daß die Matrixelemente PHQ und QHP und damit auch Δ und Γ klein sind. Für Gesamtenergien $E - E_i + \Delta$ wird der Realteil im Nenner gleich null. Die Gesamtfunktion wird dann dominiert von Komponenten $G'PHQ|\phi_i\rangle$, die sich aus dem Zerfall des Zustands $|\phi_i\rangle$ ergeben. Δ beschreibt somit die Verschiebung der Resonanz bezüglich ihrer Eigenenergie E_i im Q-Raum. Mit kleiner werdendem Γ wird die Resonanz immer schärfer. In der Literatur ist es daher üblich /118/, die energetische Breite Γ der Resonanz an Hand der Unschärferelation mit der Zerfallsrate des Zustands $|\phi_i\rangle$ in die Kontinuumszustände gleichzusetzen.

Zur Berechnung der energetischen Breite muß prinzipiell die energetisch zur Gesamtenergie E entartete(n) Funktion(en) $|\phi'_E\rangle$ ermittelt werden. Diese sind Eigenfunktionen von H' . In realistischen Rechnung wird darauf ebenso verzichtet, wie auf eine Berechnung der Verschiebung Δ . Anstelle der Funktion(en) $|\phi'_E\rangle$ wird deren asymptotische Form, bestehend aus dem einfach positiven gebundenen Restsystem ϕ_{ion} und

einer ausfallenden Coulombwelle ϵ^+ verwendet /45/:

$$\begin{aligned}\Gamma &= 2\pi |\langle \varphi_{ion} \epsilon^+ | PHQ | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E-E') \\ &= 2\pi |\langle \varphi_{ion} \epsilon^+ | H-E_i | \varphi_i \rangle|^2 \delta(E-E')\end{aligned}$$

----- (A.48)

$$PHP |\varphi_{ion} \rangle = E_{ion} |\varphi_{ion} \rangle$$

----- (A.49).

Die Kernbewegung wird nun beschrieben durch ein komplexes Potential

$$W(R) = E_i(R) - i/2 \Gamma(R).$$

----- (A.50).

In einer klassischen Näherung /122/, wird dessen Realteil als ein Potential betrachtet, in dem sich die Kerne klassisch bewegen, während der Imaginärteil als Übergangswahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) beim relativen Kernabstand R aufgefaßt wird. Für die integrale Übergangswahrscheinlichkeit P_1 für eine Kernbewegung mit Drehimpuls $\hbar l$ ergibt sich

$$P_1 = 1 - \exp\left(-2 \int_{R_0}^{\infty} dR \Gamma(R)/v_1(R)\right)$$

----- (A.51)

wobei $v_1(R)$ die radiale Relativgeschwindigkeit der reduzierten Masse μ bedeutet:

$$v_1 = \sqrt{2/\mu [\tilde{E} - \text{Re}W(R) - 1^2/2\mu R^2]}$$

$\tilde{E}$ ist dabei die Gesamtenergie des Systems. Am klassischen Umkehrpunkt R_0 ist die kinetische Energie der Kernbewegung aufgebraucht, und es gilt:

$$v_1(R_0) = 0 \quad \text{----- (A.52).}$$

Der gesamte Querschnitt für die inelastischen Übergänge ist gegeben durch:

$$\sigma_0 = (\pi/k_0)^2 \sum_1 (2l+1) P_l \quad \text{----- (A.53).}$$

wobei $k_0^2/2\mu = \tilde{E} - \text{Re}W(\infty)$.

An Hand der Gleichung

$$\epsilon(R) = \text{Re}W(R) - E_{\text{ion}}(R)$$

kann auf die Verteilung $P_1(\epsilon)$ transformiert werden.

$$P_1(\epsilon) = \sum_i P_1(R_i) / |d/dR [\text{Re}W(R) - E_{\text{ion}}(R)]|_{R=R} \quad \text{----- (A.54).}$$

Die Summation erstreckt sich über alle Abstände R_i , für die die Potentialdifferenz (A.54) gleich ϵ ist. Es treten nun zwei Singularitäten in der Funktion $P_1(\epsilon)$ auf:

--Am klassischen Umkehrpunkt ($P_1(R_0) = \infty$ da $v_1(R_0) = 0$).

Diese ist sowohl von l wie auch von $\tilde{E}$ abhängig.

--Bei Abständen, bei denen die Ableitung der Potentialkurvendifferenz null ist. Sie ist nur durch die Form der Potentialkurven $ReW(R)$ und $E_{ion}(R)$ bestimmt und daher nicht vom Drehimpuls l oder der Gesamtenergie, d.h. der asymptotischen Energie der Relativbewegung, abhängig. In der Regel ist dies in der Nähe des Minimums von $ReW(R)$ erfüllt und führt zu einer Singularität bei minimalen kinetischen Energien ϵ^* .

In semiklassischen Näherungen wird die Schrödinger-Gleichung

$$(T_R + W(R) - E) \zeta_i(R) = 0$$

im JWKB-Verfahren behandelt /116/. Miller /122/ hat darüber hinaus das Streuproblem voll quantenmechanisch gelöst. Als Resultat ergibt sich in beiden Fällen, daß die im klassischen Bild erhaltenen Singularitäten in gewöhnliche Maxima übergehen. Dabei ist zu beachten, daß das Maximum am klassischen Umkehrpunkt durch Summation über alle Drehimpulse und Mittelung

Über die asymptotische Geschwindigkeitsverteilung der Relativbewegung der Kerne möglicherweise verschwinden kann. Das niederenergetische Maximum bleibt jedoch erhalten.

Das komplexe Potential $W(R)$ wurde für das System He^*/H_2 von Hickman, Isaacson und Miller /120/ berechnet. Hierbei wurde der Abstand der beiden Wasserstoffatome nicht variiert. In einer quantenmechanischen Berechnung der Kernbewegung wurden der rotationselastische, rotationsinelastische und totale Ionisationsquerschnitt berechnet. Am System He^*/F wurde von Morgner und Miller /123/ eine Beziehung hergestellt zu Anregungsübertragungen von Typ



wobei F^{**} ein Elektron in Rydbergzuständen enthält. Während bei der Penningionisation ein Elektron in das freie Kontinuum ungebundener Zustände übergeht, findet beim obigen Anregungsübertrag eine Anregung in das Quasikontinuum der Rydbergzustände statt. Daher können Anregungsübertragungen obigen Typs im gleichen Formalismus behandelt werden.

Andererseits kann man aus experimentell bestimmten differenziellen und totalen elastischen Streuquerschnitten das komplexe Potential und die ionische Potentialkurve konstruieren. Hickman und Morgner /124/ haben im Rahmen einer quantenmechanischen Theorie das System He^*/Ar behandelt

und dessen Potentialkurven synthetisiert. Darüber hinaus ist man an der Erklärung der Winkelverteilung der emittierten Elektronen interessiert. Erschwert wird dies durch eine im Experiment erfolgende Mittelung über alle möglichen Stoßparameter, sodaß eine auf die Molekülgeometrie bezogene (interne) Winkelverteilung nur indirekt bekannt ist. Micha und Nakamura /125/, Morgner /126/ und Hoffmann und Morgner /127/ haben dies am System He^*/Ar diskutiert. Dabei zeigt sich beispielsweise, daß bevorzugt Elektronen emittiert werden, die bezüglich der Kernverbindungsachse σ -Symmetrie besitzen /127/.

Abschließend sei auf ein einfaches semiempirisches Verfahren von Bellum /128/ hingewiesen, das sich (wie in der vorliegenden Dissertation) einer Diskretisierungstechnik für das elektronische Kontinuum bedient. Ausgangspunkt der Überlegung ist wiederum die Wechselwirkung des Anfangszustands $|\phi_i\rangle$ mit dem Kontinuum der Zustände $|\phi_e\rangle$. Die Gesamtfunktion $|\psi\rangle$ ist als Linearkombination aller Basisfunktionen darstellbar:

$$|\psi\rangle = a_i |\phi_i\rangle + \int da b_e |\phi_e\rangle$$

----- (A.55)

Zunächst werden die Kontinuumsfunktionen zerlegt in ein Produkt aus einem ionischen Restsystem ϕ_+ und einem freien nicht koppelnden Elektron der asymptotischen Energie ϵ :

$$|\phi_e\rangle = |\phi_+ \epsilon\rangle$$

Zusätzlich wird angenommen

$$\langle \phi_+ \epsilon' | \phi_+ \epsilon \rangle = \delta(\epsilon - \epsilon')$$

$$\langle \phi_+ \epsilon | \phi_i \rangle = 0 \quad .$$

Für das Diagonalelement des elektronischen Hamiltonoperators H (einschließlich der Kern-Kern-Repulsion) gelte:

$$\langle \phi_+ \epsilon' | H | \phi_+ \epsilon \rangle = (V_+ + \epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon') \quad .$$

Aus Gleichung A.55 ergibt sich folgendes gekoppeltes Gleichungssystem:

$$a_i V_i + \int_0^\infty d\epsilon \, b_\epsilon V_{i\epsilon} = E a_i \quad ;$$

$$a_i V_{i\epsilon}^* + (V_+ + \epsilon) b_\epsilon = E b_\epsilon \quad ;$$

$$V_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle \quad ; \quad V_{i\epsilon} = \langle \phi_i | H | \phi_+ \epsilon \rangle$$

----- (A.56).

Anstatt das Gleichungssystem in der von Fano /76/ vorgeschlagenen Weise exakt zu lösen, wird das Integral angenähert durch eine Summe von Matrixelementen $V_{i\epsilon}$ von, im Energie-raum diskretisierten, Funktionen $|\phi_+ \tilde{\epsilon}\rangle$

$$V_{i\epsilon}^{\sim} = \langle \phi_i | H | \phi_{+\epsilon}^{\sim} \rangle = \int_0^{\infty} d\epsilon \, a_{\epsilon}^{\sim}(\epsilon) V_{i\epsilon}$$

$$a_{\epsilon}^{\sim}(\epsilon) = (\Delta\epsilon)^{-1/2} \quad \text{für } \epsilon - \Delta\epsilon/2 < \epsilon < \epsilon + \Delta\epsilon/2$$

$$= 0 \quad \text{ansonsten}$$

0

damit gilt für Gleichung A.56:

$$a_i V_i + \int_{\epsilon} b_{\epsilon}^{\sim} W_{i\epsilon}^{\sim} = E a_i \quad \text{----- (A.57)}$$

Wenn man sich nun eine bestimmte Energie ϵ vorwählt, erhält man ein System aus zwei miteinander gekoppelten Gleichungen. Daraus werden zwei Potentialkurven (aus den Funktionen $V_i(R)$, $V_+(R)$ und $V_{i\epsilon}(R)$) ermittelt. Dann wird das Streumatrixelement für die Kernbewegung auf diesen Potentialkurven quantenmechanisch bzw. semiklassisch berechnet.

A2.2 Penningprozesses an Metalloberflächen

Eine erste theoretische Beschreibung von Penningübergängen erfolgte durch Cobas und Lamb /129/. Dabei wird die Übergangsrate $\Gamma(R)$ in einem Einelektronenbild berechnet: Das Metallelektron des Zustands $|k\rangle$ geht in das $|1s_f\rangle$ -Niveau des Endzustands über, während das 2s-Elektron des Heliums emittiert wird und als ebene Welle $|\epsilon\rangle$ entweicht.

Für das emittierte Elektron $|\epsilon\rangle$ wird eine ebene Welle verwendet, die sich über das gesamte Normierungsvolumen erstreckt. Die Metallfunktion wird ebenfalls als ebene Welle im Halbraum des Metalls dargestellt. Sie besitzt aber keinen exponentiell in den Außenraum abfallenden Teil. Die Heliumfunktionen werden als Slaterorbitale angesetzt, wobei die $1s$ -Endzustandsfunktion $|1s_f\rangle$ einen kleineren Slaterexponenten besitzt als die Anfangszustandsfunktion $|1s_i\rangle$. Als Übergangsmatrixelement wird der Ausdruck

$$T_{fi} = \langle 1s_f | 1s_i \rangle [(\epsilon 2s | 1s_i k) + \langle \epsilon | 2s \rangle \langle 1s_f | 2/r | k \rangle]$$

angesetzt, wobei r den Abstand zum Heliumkern beschreiben soll. Es wird argumentiert, daß anstelle der ebenen Welle an sich eine Eigenfunktion des Heliums verwendet werden müsse, die zum $2s$ orthogonal ist. Daher wird der zweite Term vernachlässigt. Das Repulsionsintegral wird approximativ für große Abstände R gelöst. Man erhält eine Übergangsrate $\Gamma(R)$, die (neben einem schwach abstandsabhängigen präexponentiellen Faktor) experimentell mit wachsendem Abstand R abfällt. Als Exponent tritt der verdoppelte Slaterexponent des $1s_f$ -Zustands auf.

Janev und Nedeljkovic /130/ haben prinzipiell den obigen Einteilchenansatz beibehalten und bemühten sich um eine bessere Beschreibung des Metallelektrons $|k\rangle$. Dabei wird angenommen, daß es im Inneren des Metalls dem konstanten

Potential $-U_0$ ausgesetzt ist. Vor der Oberfläche wirken auf das übergehende Metallelektron neben der Attraktion des Kernpotentials die Bildkräfte seiner eigenen Bildladung:

$$H = -\nabla^2/2 + W$$

$$W = -U_0, \quad Z < -R$$

$$= -Z/r + Z[X^2 + Y^2 + (Z+2R)^2]^{-1/2} - 1/4(Z+R)^{-1}$$

Wobei der Koordinatenursprung im Kern liegt und sich die Oberfläche im Abstand $Z=-R$ befindet. Die Metallfunktion $|k\rangle$ wurde als semiklassische Lösung des obigen Hamiltonoperators erhalten. Als Übergangsmatrixelement wird ein Coulombintegral angesetzt, das beispielsweise im Fall des Heliums lautet

$$T_{fi} = \langle 1sk | \epsilon 2s \rangle.$$

Es wird angenommen, daß die Funktionen $|1s\rangle$, $|\epsilon\rangle$ und $|2s\rangle$ durch die Wechselwirkung mit der Metalloberfläche nicht beeinflußt werden. Da die $1s$ -Funktion stark lokalisiert ist, wird das Potential $1/|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$ durch die Dipolapproximation angenähert:

$$1/|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| = 1/r_2 + \underline{r}_1 \underline{r}_2 / r_2^3 .$$

Dadurch läßt sich das Matrixelement in ein Produkt aufspalten:

$$T_{fi} = M_1 M_2$$

$$M_1 = \langle k | z_1 | 1s \rangle$$

$$M_2 = \langle \epsilon | \underline{r}_2 \underline{\hat{z}} / r^3 | 2s \rangle$$

$\underline{\hat{z}}$ ist dabei der Einheitsvektor in z-Richtung. M_2 ist nur von der Koordinate des emittierten Elektrons abhängig und kann durch den Photoionisationsquerschnitt dargestellt werden. Die Übergangsrate ist dann gegeben durch das Matrixelement M_1 und dem Photoionisationsquerschnitt q

$$q = 8\pi / 3\sqrt{3} \ N^4 / c w^3 n^5 .$$

$$w = |\epsilon - \epsilon_{2s}|$$

Wobei n die Hauptquantenzahl des betrachteten Niveaus und N die Kernladungszahl ist.

In beiden Arbeiten wird die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit durch Integration der abstandsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma(R)$ über die klassische Trajektorie der Kernbewegung ermittelt. Dabei wird angenommen, daß sich der Heliumkern so schnell bewegt, daß dessen Geschwindigkeit näherungsweise konstant bleibt. In beiden Arbeiten wurde

auf eine Berechnung der spektralen Verteilung der Übergangsrate (diese ist ein zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit) verzichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ H. Conrad, Habilitationsschrift, Universität München, (1983)
- /2/ W. Sesselmann, Dissertation, Universität München (1983)
- /3/ F. M. Penning, Naturwissenschaften 15, 818 (1927)
- /4/ A. Niehaus, T. Ebding, "Electronic and Atomic Collisions" in Abstracts IXth ICPEAC, Seattle, 1075 (1975);
T. Ebding, Dissertation, Universität Freiburg (1976)
- /5/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, S. W. Wang, K. Gerard, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 42 1082 (1979);
H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, Surf. Sci. 121, 161 (1982);
J. Roussel, C. Boizeau, R. Nuvolone, C. Reyand, Surf. Sci. 110, L634 (1981);
F. Bozso, J. Arias, J. F. Yates, R. M. Martin, H. Metiu, Chem. Phys. Lett. 94, 243 (1983)
- /6/ T. Munakata, T. Hirooka, K. Kuchitsu, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. 18, 51 (1980)
- /7/ R. D. Levine, "Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes", at the Claredon Press, Oxford (1969)
- /8/ G. Doyen, persönliche Mitteilung
- /9/ B. Woratschek, Diplomarbeit, Universität München (1982)
- /10/ H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 96, 336 (1954)
- /11/ H. D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 43, 1050 (1979)
- /12/ G. Doyen, Surf. Sci. 59, 461 (1976)
- /13/ G. Doyen, G. Ertl, Surf. Sci. 65, 641 (1977)

- /14/ J. K. Norskov, persönliche Mitteilung
- /15/ P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964);
N. D. Lang, A. R. Williams,
Phys. Rev. Lett. 34, 531 (1975);
ebenda 37, 212 (1976);
Phys. Rev. B16, 2408 (1977);
O. Gunnarsson, H. Hjelmberg, B. I. Lundqvist,
Surf. Sci. 63, 348 (1977);
Surf. Sci. 68, 158 (1977);
- /16/ W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- /17/ C. W. Bauschlicher, D. H. Liskow, C. F. Bender,
H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 62, 4815 (1975);
D. J. M. Fassaert, A. van der Avoird, Surf. Sci.
55, 291 (1976)
- /18/ R. P. Messmer, "Cluster Model Theory and its
Application to Metall Surface-Adsorbate Systems",
in "The Nature of the Surface Chemical Bond", Eds.:
T. N. Rhodin, G. Ertl, North Holland (New York 1979)
- /19/ T. B. Grimley, Proc. Phys. Soc., London 90, 751 (1967);
K. Schönhammer, O. Gunnarsson, Solid State Commun.
23, 691 (1977);
T. B. Grimley, C. Pisani, J. Phys. C7, 2831 (1974);
J. P. Muscat, D. M. Newns, Surf. Sci. 74, 355 (1978);
J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A276, 238 (1963)
- /20/ G. Doyen, G. Ertl, J. Chem. Phys. 68, 5417 (1978);
Surf. Sci. 69, 157 (1977)
- /21/ T. B. Grimley, J. Phys. C3, 1934 (1970)

- /22/ N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B3, 1215 (1971)
- /23/ J. R. Smith, Phys. Rev. 181, 522 (1969)
- /24/ J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, Phys. Rev. B6, 1122 (1972)
- /25/ J. G. Gay, J. R. Smith, F. J. Arlinghaus, Phys. Rev. Lett. 38, 561 (1977);
ebenda 42, 332 (1979);
- /26/ J. A. Appelbaum, D. R. Haman, Solid State Commun. 27, 881 (1978)
- /27/ M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw-Hill (1969)
- /28/ P. M. Morse, L. A. Young, E. S. Haurwitz, Phys. Rev. 48, 848 (1935)
- /29/ A. C. Hewson, D. M. News, Jap. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Part 2, 121 (1974);
G. Doyen, in Vorbereitung
- /30/ G. Doyen, Dissertation, Universität München (1975)
- /31/ D. M. News, Phys. Rev. 178, 1123 (1969)
- /32/ E. Zaremba, W. Kohn, Phys. Rev. B15, 1769 (1977)
- /33/ C. E. Moore, "Atomic Energy Levels as Derived from the Analysis of Optical Spectra", Vol. 1 (Circular of the National Bureau of Standards 467, 1949)
- /34/ E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
- /35/ J. Perreau, J. Lapujoulade, Surf. Sci. 122, 341 (1982)
- /36/ J. Harris, A. Liebsch, J. Phys. C15, 2275 (1982);
N. D. Lang, J. K. Norskov, Phys. Rev. B27, 4612 (1983)

- /37/ J. Harris, A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 49, 341 (1982)
- /38/ D. Drakova, G. Doyen, F. v. Trentini, in Vorbereitung
- /39/ A. Niehaus, Adv. Chem. Phys. 45, 399 (1981)
- /40/ B. N. Cox, C. W. Bauschlicher, Surf. Sci. 115, 15
(1982)
- /41/ N. D. Lang, A. R. Williams, Phys. Rev. B18, 616 (1978)
- /42/ Medvedev et al., Surf. Sci. 34, 368 (1973)
- /43/ M. J. Puska, R. M. Nieminen, M. Manninen, Phys. Rev.
B24, 3037 (1980)
- /44/ G. Howat, T. Aberg, O. Goscinsky, J. Phys. B11, 1575
(1978)
- /45/ W. H. Miller, C. A. Slocumb, H. F. Schaefer, J. Chem.
Phys. 56, 1347 (1972)
- /46/ P. O. Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474 (1954)
- /47/ D. R. Jennison, Phys. Rev. B18, 6865 (1978)
- /48/ H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve, Chem. Phys. Lett.
35, 330 (1975)
- /49/ Bibliotheksrouninen NAGF und IMSL, sowie das vom
Leibnitz-Rechenzentrum München (LRZ) angebotene
Graphiksystem
- /50/ R. Hübner, Diplomarbeit, Universität München (1984)
- /51/ P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
- /52/ O. Gunnarsson, H. Hjelmberg, B. I. Lundqvist, Phys.
Rev. Lett. 37, 292 (1976)
- /53/ A. S. Dawydov, "Quantenmechanik", VEB Berlin (1970)
- /54/ W. Sesselmann, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, B.

- Woratschek, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 50, 446
(1983)
- /55/ F. Bozso, J. T. Yates, J. Arias, H. Metiu, R. M. Martin,
J. Chem. Phys. 78, 425 (1983)
- /56/ F. J. Himpsel, J. A. Knapp, D. Eastman, Phys. Rev.
B19, 2872 (1979)
- /57/ E. H. Hylleraas, Z. Phys. 54, 347 (1929);
C. Eckart, Phys. Rev. 36, 878 (1930)
- /58/ J. E. Inglesfield, B. W. Holland, "The Chemical Physics
of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Eds.
D. A. King, D. P. Woodruff, Vol. 1, Elsevier (New
York 1981)
- /59/ P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosaga, H. Neddermeyer,
Surf. Sci. 85, 263 (1979)
- /60/ D. G. Dempsey, L. Kleimann, Phys. Rev. B16, 5356 (1977)
- /61/ J. G. Gay, J. R. Smith, F. J. Arlinghaus,
Phys. Rev. B20, 1332 (1979)
- /62/ T. B. Grimley, "Metal Surface Bonding", in "The Nature
of the Surface Chemical Bond", Eds. T. N. Rhodin,
G. Ertl, North Holland (N.Y. 1979)
- /63/ E. H. S. Burhop, Proc. Roy. Soc. A, 148, 272 (1935)
- /64/ E. J. Callan, Phys. Rev. 124, 793 (1961)
- /65/ E. J. McGuire, Phys. Rev. 185, 1 (1969)
- /66/ F. Herman, S. Skillman, "Atomic Structure Calculations",
Prentice-Hall (1963)
- /67/ D. L. Walters, C. P. Bhalla, Phys. Rev. A3, 519 (1971);
ebenda A3, 1919 (1971)

- /68/ M. H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, Phys. Rev. A21, 436 (1980)
- /69/ W. N. Assad, E. H. S. Burhop, Proc. Phys. Soc. 71, 369 (1958)
- /70/ W. N. Assad, Nuclear Phys. 66, 494 (1965);
W. Mehlhorn, W. N. Assad, Z. Physik 191, 231 (1966)
- /71/ M. H. Chen, B. Crasemann, Phys. Rev. A21, 442 (1980)
- /72/ D. A. Shirley, Phys. Rev. A7, 1520 (1973)
- /73/ L. Hedin, G. Johansson, J. Phys. B2, 1336 (1969)
- /74/ C. P. Bhalla, Phys. Lett. A44, 103 (1973)
- /75/ H. P. Kelly, Phys. Rev. A11, 556 (1975)
- /76/ U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- /77/ I. B. Ortenburger, P. S. Bagus, Phys. Rev. A11, 1501 (1975)
- /78/ H. Agren, S. Svensson, U. Wahlgren, Chem. Phys. Lett. 35, 336 (1975)
- /79/ O. M. Kvalheim, Chem. Phys. Lett. 86, 159 (1982)
- /80/ O. M. Kvalheim, K. Faegri, Chem. Phys. Lett. 67, 127 (1979)
- /81/ H. Agren, H. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 69, 424 (1980)
- /82/ K. Faegri, H. P. Kelly, Phys. Rev. A19, 1649 (1979)
- /83/ H. Agren, J. Chem. Phys. 75, 1267 (1981)
- /84/ C.-M. Liegener, Phys. Rev. A28, 256 (1983)
- /85/ M. A. Robb, G. Theodorakopoulos, I. G. Csizmadia, Chem. Phys. Lett. 57, 423 (1978)
- /86/ D. R. Jennison, Chem. Phys. Lett. 69, 435 (1980)
- /87/ R. R. Rye, D. R. Jennison, J. E. Houston, J. Chem.

- Phys. 73, 4867 (1980)
- /88/ D. R. Jennison, G. D. Stucky, R. R. Rye, J. A. Kelber,
Phys. Rev. Lett. 46, 911 (1981)
- /89/ D. R. Jennison, Phys. Rev. A23, 1215 (1981)
- /90/ D. R. Jennison, J. A. Kelber, R. R. Rye, Phys. Rev.
B25, 1384 (1982)
- /91/ P. Weightman, T. D. Thomas, D. R. Jennison, J. Chem.
Phys. 78, 1652 (1983)
- /92/ J. D. A. Matthew, Y. Komninos, Surf. Sci. 53, 716
(1975)
- /93/ J. J. Lander, Phys. Rev. 91, 1382 (1953)
- /94/ H. H. Madden, Surf. Sci. 126, 80 (1983);
- /95/ P. J. Feibelman, E. J. McGuire, Phys. Rev. B17, 690
(1978);
P. J. Feibelman, E. J. McGuire, K. C. Pandey, Phys.
Rev. B15, 2202 (1977)
- /96/ D. R. Jennison, H. H. Madden, D. M. Zehner, Phys.
Rev. B21, 430 (1980)
- /97/ J. D. Dow, C. P. Flynn, J. Phys. C13, 1341 (1980);
J. N. Schulman, J. D. Dow, Phys. Rev. Lett. 47, 371
(1981)
- /98/ C. J. Powell, Phys. Rev. Lett. 30, 1179 (1973);
H. H. Madden, D. M. Zehner, J. R. Noonan, Phys. Rev.
B17, 3074 (1978)
- /99/ E. J. McGuire, Phys. Rev. A17, 182 (1978)
- /100/ M. Cini, Solid State Commun. 20, 605 (1976);
ebenda 24, 681 (1977)

- /101/ G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39, 504 (1977)
- /102/ G. A. Sawatzky, A. Lenselink, Phys. Rev. B21, 1790 (1980)
- /103/ G. Treglia, M. C. Desjonqueres, F. Ducastelle, D. Spanjaard, J. Phys. C14, 4347 (1981)
- /104/ A. L. Hagen, A. J. Glick, Phys. Rev. B13, 1580 (1976);
J. Fitchek, R. Patrick, S. M. Bose, Phys. Rev. B26, 6390 (1982)
- /105/ H. H. Madden, J. E. Houston, J. Vac. Sci. Technol. 14, 412 (1977)
- /106/ L. I. Yin, T. Tsang, W. Yin, I. Adler, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1000 (1983)
- /107/ J. C. Fuggle, in: "Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications", Vol. 4, Eds. C. R. Brundle, A. D. Baker, Academic Press, New York (1981), 85-152
- /108/ M. Salmeron, A. M. Baro, J. M. Rojo, Surf. Sci. 53, 689 (1975)
- /109/ J. M. Rojo, A. M. Baro, J. Phys. C9, L543 (1976)
- /110/ F. P. Netzer, Appl. Surf. Sci. 7, 289 (1981);
J. E. Houston, R. R. Rye, Comments Solid State Physics 10, 233 (1983).
- /111/ J. C. Fuggle, E. Umbach, D. Menzel, Surf. Sci. 79, 1 (1979)
- /112/ M. Salmeron, A. M. Baro, Surf. Sci. 49, 356 (1975)
- /113/ M. L. Knotek, P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. 964 (1978);

- M. L. Knotek, P. J. Feibelman, Surf. Sci. 90, 78 (1979)
- /114/ H. D. Hagstrum, G. E. Becker, Phys. Rev. B4, 4187
(1971)
- /115/ J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, Phys. Rev. B12, 5590
(1975)
- /116/ H. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 26, 1473 (1969);
H. Fujii, H. Nakamura, M. Mori, J. Phys. Soc. Japan
29, 1030 (1970)
- /117/ M. Mori, J. Phys. Soc. Japan 26, 773 (1969)
- /118/ T. F. O'Malley, Phys. Rev. 150, 14 (1966)
- /119/ H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) 5, 357 (1958);
ebenda 19, 287 (1962)
- /120/ A. P. Hickman, A. D. Isaacson, W. H. Miller, J. Chem.
Phys. 66, 1483 (1977)
- /121/ J. Bentley, J. Chem. Phys. 73, 1805 (1980)
- /122/ W. H. Miller, J. Chem. Phys. 52, 3563 (1969)
- /123/ W. H. Miller, H. Morgner, J. Chem. Phys. 67, 4923
(1977)
- /124/ A. P. Hickman, H. Morgner, J. Chem. Phys. 67, 5484
(1977)
- /125/ D. A. Micha, H. Nakamura, Phys. Rev. A11, 1988 (1975)
- /126/ H. Morgner, J. Phys. B11, 269 (1978)
- /127/ V. Hoffmann, H. Morgner, J. Phys. B12, 2857 (1979)
- /128/ J. C. Bellum, D. A. Micha, Chem. Phys. 20, 121 (1977);
K. S. Lam, J. C. Bellum, T. F. George, Chem. Phys.
33, 219 (1978)
- /129/ A. Cobas, W. E. Lamb, Phys. Rev. 65, 327 (1944)

/130/ R. K. Janev, N. N. Nedeljkovic, J. Phys. B14, 2995
(1981)

Lebenslauf

14. März 1954	In Buenos Aires geboren Vater: Giswalt v. Trentini Mutter: Adelheid v. Trentini geb. Schurr
1960 - 1964	Grundschule in München
1964 - 1973	Besuch des Gymnasiums in München (naturwissenschaftlicher Zweig)
Juni 1973	Abitur
August 1973 - November 1974	Zivildienst
1974 - 1980	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
September 1980	Diplom
Oktober 1980	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Physikalisch- Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München Lehrstuhl Prof. Dr. G. Ertl

